

APPENDIX A

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/096953 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08B 37/00**,
15/00, 31/00, C08J 3/24, A61L 15/60, A61K 47/36, 47/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05799

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2002 (27.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 25 599.3 25. Mai 2001 (25.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG** [DE/DE];
Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MERTENS, Richard**
[DE/DE]; Dahlerdyk 116a, 47803 Krefeld (DE).
HÖLLER, Olaf [DE/US]; 1142-T Bridford Lake Circle,
Greensboro, NC 27407 (US).

(74) Anwalt: **KAHLHÖFER, Hermann**; Kahlhöfer . Neu-
mann . Heilein, Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUPERABSORBER, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SUPERABSORBER, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: This invention relates to a superabsorber made from polycarboxy polysaccharides which are cross-linked at the surface thereof, exhibiting excellent stable absorption properties to counter ageing, even when under pressure, which is highly resistant to abrasion and biodegradable. The invention also relates to the use thereof to absorb water and aqueous or serum fluids, such as blood. The invention further relates to a method for production which is not affected by the varying quality of raw materials and which allows for a uniform product quality.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt Superabsorber aus an der Oberfläche nachvernetzten Polycarboxypolysacchariden mit gegen Alterung stabilen, ausgezeichneten Absorptionseigenschaften, auch unter Druck, hoher Abriebstabilität und biologischer Abbaubarkeit und deren Verwendung zur Absorption von Wasser, wässrigen oder serösen Flüssigkeiten sowie Blut. Ferner wird ein Herstellungsverfahren angegeben, das unempfindlich gegenüber den wechselnden Rohstoffqualitäten ist und eine gleichmässige Produktqualität ermöglicht.



WO 02/096953 A1

Superabsorber, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Superabsorber auf Basis oberflächenmodifizierter Polycarboxypolysaccharide. Die erfindungsgemäßen Absorber besitzen eine hohe Aufnahme-
5 nahmekapazität- und Geschwindigkeit, auch unter Druck, für Wasser und wässrige Lösungen, zeigen keine Neigung zum Gelblocking und sind mechanisch stabil. Die Absorptionsmaterialien sind alterungsstabil, toxikologisch unbedenklich und biologisch abbaubar. Die Erfindung betrifft ferner ein einfaches Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Absorption von Wasser, wässrigen Lö-
10 sungen, Dispersionen und Körperflüssigkeiten in Hygiene- und Tierhygieneartikeln, in Verpackungsmaterialien für Lebensmittel, in Kulturgefäßen sowie zur Bodenverbesserung und als Kabelummantelung.

Die meisten der heute verwendeten Absorptionsmaterialien, die in der Lage sind,
15 in kurzer Zeit große Flüssigkeitsmengen (Wasser, Urin) aufzunehmen, stellen in erster Linie schwach vernetzte, synthetische Polymere dar. Dazu zählen beispielsweise Polymere und Copolymere auf Basis von Acrylsäure oder Acrylamid, die nicht auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und unzureichend bzw. überhaupt nicht biologisch abbaubar sind.

20

Während bei der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch Absorption oder Free Swelling Capacity (FSC) genannt, allein im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, dass es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch
25 auf die Gelfestigkeit. Absorptionsvermögen oder auch FSC einerseits und Gelfestigkeit bei einem vernetzten Polymer andererseits stellten jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus dem US-PS 3,247,171 bekannt ist, ferner aus der US-PS Re 32 649. Das bedeutet, dass Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit
30 der Folge, dass das Gel unter einem angewendeten Druck (z.B. Körperdruck) de-

formierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Nach der US-PS Re 32 649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Absorptionsvermögen und Gelstärke angestrebt werden, damit bei der Verwendung derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleistet sind. Dabei kommt es nicht nur darauf an, dass das Polymer Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Druckes zurückhalten kann, nachdem das Polymer frei quellen konnte, auch Retention genannt, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitigen, d.h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gesichtspunkten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärartikel sitzt oder liegt oder wenn es, z.B. durch Beinbewegung zur Entwicklung von Scherkräften kommt. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der Edana-Methode 442.1-99 als Aufnahme gegen Druck („Absorbency Against Pressure“) oder kurz, AAP bezeichnet. Der für einen Superabsorber angegebene AAP-Wert wird dabei maßgeblich von dem angewendeten Druck, z.B. 21 oder 50g pro cm² bzw. 0,3 oder 0,7 psi aber auch durch das, bei der Messung gewählte Verhältnis der Superabsorbereinwaage zur Fläche, z.B. 0,032g pro cm² sowie die Korngrößenverteilung des Superabsorbergranulates, bestimmt.

20

Die EP 0 538 904 B1 bzw. die US 5,247,072 beschreiben Superabsorber auf Basis von Carboxyalkylpolysacchariden. In den Verfahren wird das Carboxyalkylpolysaccharid in Wasser gelöst und durch Trocknung oder Fällung isoliert und anschließend thermisch durch die Reaktion der Hydroxylgruppen des Polysaccharidskeletts mit den sauren Carboxylgruppen über interne Esterbrücken vernetzt. Da diese Vernetzungsreaktion sehr empfindlich auf geringe Änderungen des pH-Wertes, der Temperatur oder der Reaktionsdauer reagiert, werden Absorber mit stark schwankenden Absorptionseigenschaften erhalten. Die Materialien zeichnen sich durch ein hohes Absorptionsvermögen unter Druck aus, welches jedoch bei

Lagerung der Absorber innerhalb weniger Wochen auf einen Bruchteil des ursprünglichen Aufnahmevermögens abfällt.

5 In der US 5,550,189 werden Absorber auf Basis von Carboxyalkylpolysacchariden beschrieben, bei denen die Alterungsstabilität durch Zusatz von mehrfachfunktionellen Vernetzern wie z.B. Aluminiumsalze oder Citronensäure verbessert wird. Die Herstellung der Absorber erfolgt aus einer gemeinsamen, homogenen wässrigen Lösung von Carboxyalkylpolysaccharid und Vernetzer, in der die Komponenten in geringer Konzentration vorliegen und aus der sie gemeinsam
10 isoliert und dann thermisch vernetzt werden. Die Synthese dieser Absorber erfordert einen hohen Energie- und Zeitaufwand, da die wässrigen Lösungen nur sehr niedrig konzentriert sind. Die Verbesserung der Alterungsstabilität entspricht bei der Mehrzahl der Ausführungsbeispiele nicht den praxisrelevanten Anforderungen.

15

Die EP 855 405 A1 behandelt das Problem der mangelnden Alterungsbeständigkeit des Absorptionsvermögens quellbarer Stärkemaleate und schlägt als Lösung eine Anlagerung von Mercaptoverbindungen an die Doppelbindung des Maleinsäuresubstituenten vor. Das Absorptionsverhalten der Produkt, insbesondere unter
20 Druckbelastung, ist sehr gering.

In der US 4,952,550 wird die Herstellung eines auf Carboxymethylcellulose basierenden Absorbers beschrieben, wobei die Carboxymethylcellulose in Wasser oder org. Lösemittel mit mehrwertigen Metallsalzen und einer hydrophobierenden
25 Komponente behandelt wird. Eine thermische Vernetzung erfolgt nicht. Gemäss Offenbarung wird das Gelblocking bei diesen Absorbern durch die hydrophobierende Komponente gemindert.

Die Rohstoffe zur Herstellung von Superabsorbern auf Polysaccharidbasis sind häufig wasserlöslich und müssen in die wasserunlösliche Form überführt werden, um sie als Superabsorber für Hygieneanwendungen verwenden zu können. Zahlreiche bekannte Verfahren beinhalten die homogene Vernetzung des absorbierenden Materials, um die Wasserlöslichkeit des Absorbers herabzusetzen. Dies hat häufig den Nachteil, dass solche homogen vernetzten Absorber nicht mehr das gewünschte Absorptionsvermögen gegenüber Flüssigkeiten aufweisen, da die Quellung durch die Vernetzung der Polymerketten zu stark eingeschränkt wird.

Weiterhin behindert die homogene Vernetzung die biologische Abbaubarkeit des Absorbers, da die Zugänglichkeit für Mikroorganismen durch die eingeschränkte Quellung vermindert wird. Darüber hinaus wird der enzymatische Abbau durch die zusätzlich eingeführten Substituenten gehemmt [Mehlretter et al., Journal of the American Oil Chemists Society, 47(1970)Seite 522-524]. In Versuchen, diese nachteiligen Eigenschaften zu verbessern, wurden verschiedene Methoden der Oberflächenbehandlung vorgeschlagen.

In der US 5,811,531 wird die Herstellung eines Absorbers basierend auf Uronsäuregruppen enthaltenden Polysacchariden wie Xanthan beschrieben, wobei die Polysaccharide an der Oberfläche mit mehrfach funktionellen organischen Vernetzern umgesetzt werden. Gemäss Offenbarung zeigen die Produkte ein besseres Absorptionsvermögen unter den Bedingungen des freien Quellens gegenüber salzhaltigen Lösungen als carboxyalkylierte Polysaccharide, bei denen die Carboxylgruppen nicht direkt, sondern über Alkylgruppen an die Saccharideinheiten gebunden sind

US 5,470,964 beschreibt die Herstellung eines an der Oberfläche mit mehrwertigen Metallionen vernetzten Absorbers auf Basis säuregruppenhaltiger Polysaccharide, der eine verbesserte Absorption gegen Druck aufweist. Nachteilig bei diesem

Verfahren ist, dass für die verbesserte Aufnahmefähigkeit des Absorbers gegen Druck eine relativ dicke Schicht der Oberfläche vernetzt werden muss und dass dies gemäss Offenbarung nur durch vorheriges Anquellen des Polysaccharids mit großer Lösungsmittelmenge möglich ist. Im angequollenen Zustand können dann die mehrwertigen Metallionen tief genug in die Oberfläche eindringen. Um dies zu erreichen wird das Polysaccharid in einen Überschuss der wässrigen Metallsalzlösung gegeben wobei der Wasserüberschuss in Bezug auf das Polysaccharid bei der 2fachen bis 40fachen Menge liegt. Durch die dicke vernetzte Oberflächenschicht werden zwar gute Absorptionswerte gegen Druck erzielt, das freie Quellvermögen sowie das Retentionsvermögen des Absorbers wird dadurch jedoch nachteilig reduziert. Ferner ist bei dem beschriebenen Verfahren nachteilig, dass dem im Herstellungsprozess zuletzt in die Vernetzerlösung zugegebenen Teil des Polysaccharids weniger Quellzeit und eine geringere Vernetzerkonzentration zur Verfügung steht, so dass eine inhomogene Verteilung des Vernetzers auf der Oberfläche resultiert wodurch sich starke Schwankungen der Absorptionseigenschaften ergeben.

Der US 4,043,952 ist die Oberflächenbehandlung von wasserquellbaren, anionischen Polyelektrolyten mit polyvalenten Metallionen in einem für das Polymer unlöslichen Dispersionsmedium zu entnehmen, wodurch die Dispergierbarkeit der wasserabsorbierenden Produkte verbessert wird.

Allgemein lag der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, biologisch abbaubare, superabsorbierende Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe bereitzustellen, die die zuvor beschriebenen Mängel nicht aufweisen. Insbesondere sollen die Absorber eine hohe Langzeitlagerstabilität aufweisen, in der die Absorptionseigen-

genschaften möglichst weitgehend erhalten bleiben. Gleichzeitig ist anzustreben, dass die Absorberpartikel eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, um die Bildung von Feinstaubanteilen bei Verarbeitungsprozessen wie beispielsweise dem Sieben oder der Förderung zu vermeiden. Ferner sollten die Absorber hinsichtlich des Absorptionsverhaltens nicht zum Gelblocking neigen und neben einer hohen Absorptions- und Retentionskapazität auch eine hohe Aufnahmekapazität gegen Druck für Wasser und wässrige Lösungen besitzen. Für ein gutes Absorptions- und Anwendungsverhalten ist es erforderlich, dass die Absorber auch in einem Überschuss an wässriger Lösung einen überwiegend unlöslichen Charakter aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für solche superabsorbierenden Polymere zu finden, das einfach, ökonomisch und sicher durchführbar ist, eine gleichmäßige Produktqualität liefert und bei dem niedrige Lösungsmittelmengen verwendet und organische Lösungsmittel nach Möglichkeit vermieden werden. Darüber hinaus sollen die Verfahren ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Substanzen durchführbar sein.

Zudem besteht eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, die biologische Abbaubarkeit von Hygieneartikeln wie Damenbinden, Wundauflagen, Inkontinenzartikeln und Windeln zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen Aufgaben werden gelöst durch ein pulverförmiges, an der Oberfläche nachvernetztes Wasser, wässrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymerisat, erhältlich durch eine Oberflächenvernetzung mindestens eines teilneutralisierten, Carboxylgruppen enthaltenden Polysaccharids, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarboxypolysaccharid vor der Oberflächenvernetzung in unvernetzter Form wässrig vorgequollen und wieder getrocknet wird.

Erfindungsgemäß werden als Polysaccharidkomponente die Polycarboxypolysaccharide eingesetzt. Sie leiten sich entweder von Polysacchariden ab, die von Natur aus keine Carboxylgruppen enthalten und durch nachträgliche Modifizierung mit Carboxylgruppen versehen werden oder sie enthalten von Natur aus bereits Carboxylgruppen und werden gegebenenfalls nachträglich durch Modifizierung mit weiteren Carboxylgruppen versehen. Zur ersten Gruppe von Polysacchariden zählen beispielsweise Stärke, Amylose, Amylopektin, Cellulose und Polygalaktomannane wie Guar und Johannesbrotkernmehl, zur zweiten Gruppe zählen beispielsweise, Xanthan, Alginate, Gummi Arabicum.

Die Carboxylgruppen sind, wie bereits erwähnt, entweder durch den von Natur aus gegebenen Molekülaufbau vorhanden, beispielsweise durch Uronsäureeinheiten im Polysaccharidmolekül oder werden durch nachträgliche Modifizierung mit carboxylgruppenhaltigen Reagenzien eingebaut bzw. durch Oxidationsreaktionen erzeugt. Unter den Polycarboxypolysacchariden, bei denen die Carboxylgruppen durch nachträgliche Modifizierung eingebaut werden, sind die Carboxylalkylderivate bevorzugt, insbesondere die Carboxymethylderivate. Unter den Polycarboxypolysacchariden, bei denen die Carboxylgruppen durch Oxidation des Polysaccharidmoleküls erzeugt werden, sind insbesondere oxidierte Stärken und deren Derivate bevorzugt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarboxypolysaccharide sind wasserlöslich bzw. wasserquellbar und werden in nicht vernetzter Form eingesetzt.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarboxypolysaccharide können neben den Carboxylgruppen mit weiteren Gruppen modifiziert sein, insbesondere solchen, die die Wasserlöslichkeit verbessern, beispielsweise Hydroxyalkyl-, insbesondere Hydroxyethylgruppen, sowie Phosphatgruppen.

Besonders bevorzugte Polycarboxypolysaccharide sind Carboxymethylguar, carboxylierte Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose und Carboxymethylstärke, oxidierte Stärke, carboxylierte Phosphatstärke, Xanthan und Mischungen aus den einzelnen Polycarboxypolysacchariden. Insbesondere bevorzugt ist Carboxymethylcellulose.

Grundsätzlich sind erfindungsgemäß Polycarboxypolysaccharidderivate mit niedrigen und hohen Carboxyl-Substitutionsgraden einsetzbar. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen sie einen durchschnittlichen Carboxyl-Substitutionsgrad im Bereich von 0,3 bis 1,5 auf, insbesondere bevorzugt werden Polycarboxypolysaccharidderivate mit einem Substitutionsgrad im Bereich von 0,4 bis 1,2.

Die bevorzugten wasserlöslichen Polycarboxypolysaccharidderivate haben im Rahmen der von dem natürlichen Polymeraufbau vorgegebenen Molekulargewichtsverteilung ein hohes mittleres Molekulargewicht und damit auch eine hohe Lösungsviskosität in verdünnter wässriger Lösung wie z.B. aus Baumwoll-Linters hergestellte Carboxymethylcellulose. Im Falle der Carboxymethylcellulose sind Derivate mit einer Lösungsviskosität in 1%iger wässriger Lösung von mehr als 2.000 mPas geeignet. Bevorzugt wird Carboxymethylcellulose mit einer Lösungsviskosität in 1%iger wässriger Lösung von mehr als 5.000 mPas eingesetzt und besonders bevorzugt von mehr als 7000 mPas.

Bedingt durch den Herstellungsprozess können Polycarboxypolysaccharide als Nebenbestandteil unterschiedlich hohe Salzmen gen enthalten. Typische Salzgehalte von Carboxymethylcellulosen in Lebensmittelqualitäten liegen bei etwa 0,5 Gew.-%, bei technischen Qualitäten im Bereich von etwa 2 Gew.-% bis hin zu 25 bis 50 Gew.-% für Produkte in der Anwendung als Schutzkolloide. Obwohl die erfindungsgemäßen Absorber eine hohe Toleranz gegenüber einer Salzfracht auf-

weisen, sollten die zu verwendenden Polycarboxypolysaccharide nicht mehr als 15 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 2 Gew. % Salz enthalten.

- 5 Zur Modifizierung der Absorber kann ein Zusatz carboxylgruppenfreier Polysaccharide erfolgen. Bevorzugt werden stark quellende Polysaccharide, wie z.B. Polygalaktomannane oder Hydroxyalkylcellulosen verwendet. Die zur Modifizierung einzusetzenden Mengen carboxylgruppenfreier Polysaccharide werden durch das geforderte Eigenschaftsprofil bestimmt, bevorzugt werden 20 Gew. %, vorzugsweise 10 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % bezogen auf Polycarboxypolysaccharid verwendet.
- 10

- Die Carboxylgruppen der Polycarboxypolysaccharide sind mindestens zu 80% bevorzugt zu mindestens 90% und ganz besonders bevorzugt zu 100% neutralisiert. Als Neutralisationsmittel haben sich Alkalihydroxide wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Natrium- und Kaliumcarbonate bzw. Hydrogencarbonate und Ammoniumhydroxid und Amine bewährt.
- 15

- Die physikalische Form der verwendeten Polysaccharidderivate ist für die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Absorber ohne Bedeutung. Daher können die Polysaccharidderivate z.B. in Form von Pulvern, Feinstpulvern, Granulaten, Fasern, Flakes, Perlen oder Kompaktaten verwendet werden, wobei die Verwendung von pulverförmigen Materialien mit einer Korngröße im Bereich von 1 bis 2.000 µm aufgrund der einfachen Dosier- und Förderbarkeit bevorzugt wird.
- 20

25

Bei der Vorquellung des Polycarboxypolysaccharids in wässriger Phase können, bezogen auf das Polycarboxypolysaccharid, 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, wasserlösliche Hilfsmittel und 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1

bis 10 Gew.-% Antiblockingadditive zugesetzt werden, die die Verarbeitbarkeit des entstehenden Hydrogels verbessern und die zumindest teilweise nach der Trocknung in dem Produkt verbleiben.

- 5 Wasserlösliche Hilfsmittel sind im Sinne der Erfindung aus der Gruppe der Basen, Salze und Treibmittel auszuwählen. Als Treibmittel werden anorganische oder organische Verbindungen gewählt, die unter Einfluss von Katalysatoren oder Wärme Gas freisetzen, beispielsweise Azo- und Diazoverbindungen, Carbonatsalze, Ammoniumsalze oder Harnstoff.

10

- Weitere Hilfsmittel sind pH-Regulatoren wie z.B. Alkalimetallhydroxide, Ammoniak, basische Salze wie z.B. Alkalimetallcarbonate oder -Acetate. Weitere Hilfsmittel sind Neutralsalze, wie z.B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfate oder -chloride zur Regulierung der Ionenstärke der Lösung bzw. des Salzgehaltes
15 des pulverförmigen Absorberharzes.

- Ferner können in dem wässrigen Hydrogel wassermischbare, organische Lösemittel, bevorzugt unter 100°C siedend, eingesetzt werden. Im Zuge der nachfolgenden Trocknung entweichen diese flüchtigen organischen Lösemittel weitestgehend aus dem Hydrogel. Bei der anschließenden Oberflächennachvernetzung
20 werden diese Lösemittel dann endgültig verflüchtigt.

- Die Antiblockingadditive, die das Gelblockingverhalten des pulverförmigen Absorberharzes weiter reduzieren sind z.B. native- oder synthetische Fasermaterialien oder andere Materialien mit einer großen Oberfläche z.B. aus der Gruppe der
25 Kieselgele und synthetischen Kieselsäuren und der wasserunlöslichen Mineralsalze.

Die erfindungsgemäßen Absorber sind an der Oberfläche nachvernetzt. Im Anschluss an die thermische Trocknung, Zerkleinerung und Klassierung des Hydrogels erfolgt diese Vernetzung der Oberfläche der Polycarboxypolysaccharidpulver mit kovalenten und/oder ionischen Vernetzern, die mit den oberflächennahen funktionellen Molekülgruppen, vorzugsweise Carboxyl-, Carboxylat- oder Hydroxylgruppen, vorzugsweise unter Erhitzung reagieren. Oberflächenvernetzer werden in einer Menge von 0,01 - 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 20 Gew.-% bezogen auf das Polysaccharid eingesetzt.

Als kovalente Oberflächennachvernetzungsmittel, die auch in Kombination mit ionischen Vernetzern eingesetzt werden können, werden solche Vernetzer eingesetzt, die mit den funktionellen Gruppen der Polycarboxypolysaccharide unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Vernetzer eingesetzt, die mit den Hydroxylgruppen des Absorberharzes reagieren können, beispielsweise Säuregruppen enthaltende Substanzen. Insbesondere sind niedermolekulare Polycarbonsäuren und deren Derivate wie z.B. Malonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Weinsäure und polymere Polycarbonsäuren, z.B. auf Basis von (Meth)Acrylsäure und oder Maleinsäure geeignet. Bevorzugt werden Citronensäure, Butantetracarbonsäure und Polyacrylsäure, besonders bevorzugt wird die Citronensäure verwendet. Citronensäure wird bevorzugt in einer Menge von 0,2 - 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,3 - 6 Gew.-% bezogen auf das Polycarboxypolysaccharid eingesetzt. Die Polycarbonsäuren können auch in teilneutralisierter Form, z.B. durch teilweise Neutralisation mit Alkalihydroxiden oder Aminbasen verwendet werden.

25

Geeignete ionische Nachvernetzungsmittel, die alleine oder in Kombination mit den kovalenten Nachvernetzungsmitteln verwendet werden können sind Salze von mindestens zweiwertigen Metall-Kationen, beispielsweise Erdalkalitionen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , sowie Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Zn^{2+} oder Zr^{4+} , wobei Al^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} bevorzugt sind und Al^{3+} besonders bevorzugt ist. Aluminiumsalze werden bevor-

30

zugt in einer Menge von 0,2 – 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 – 0,85 Gew.-% bezogen auf das Polycarboxypolysaccharid eingesetzt.

Die Salze der Metallkationen können sowohl allein als auch im Gemisch unter-
5 einander eingesetzt werden. Die Metallkationen in Form ihrer Salze besitzen eine ausreichende Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel, besonders bevorzugt werden die Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie z.B. Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat.

10 Weitere geeignete Nachvernetzungsmittel sind solche, die sowohl kovalente als auch ionische Vernetzungsbindungen eingehen können, z.B. Di- und Polyamine die sowohl als kovalente Vernetzer, über Amidgruppen, wie auch als ionische Vernetzer, über Ammoniumsalzkomplexe, fungieren können.

15 Die kovalente Oberflächennachvernetzung kann gegebenenfalls durch Katalysatoren beschleunigt werden. Als Katalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die die Veresterungsreaktion zwischen einer Carboxylgruppe und einer Hydroxylgruppe katalysieren wie z.B. Hypophosphite, Acetylacetonate, Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure und Lewis Säuren. Bevorzugt werden Schwefel-
20 säure und Hypophosphit verwendet. Das Gewichtsverhältnis von Oberflächenachvernetzer zu Vernetzungskatalysator beträgt 1:0,001 – 1:1, vorzugsweise 1:0,1 – 2:1.

Optional kann die Lösung mit der der Oberflächennachvernetzer auf das Polycar-
25 boxypolysaccharid aufgetragen wird ein oder mehrere wasserlösliche Hilfsmittel enthalten, die die homogene Verteilung der Vernetzerlösung auf der Oberfläche der Absorber fördern. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Lösung bis zu 40 Gew.-% dieser Hilfsmittel. Derartige Hilfsmittel sind neben wasser-

mischbaren organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Ethanol, Propanol, 2-Propanol, Aceton, Glycerin, Tetrahydrofuran und Dioxan auch wasserlösliche organische Feststoffe wie z.B. Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole und Polyacrylsäuren. Von den organischen Feststoffen wird bevorzugt Polyethylenglykol
5 verwendet. Der bevorzugte Molekulargewichtsbereich des Polyethylenglykols liegt bei größer gleich 1000, insbesondere bei größer gleich 1500.

In einer bevorzugten Ausführungsform fungieren die Metallsalze zwei- oder höherwertiger Kationen gleichzeitig als ionischer Oberflächenvernetzer und als
10 Hilfsmittel für die homogene Verteilung der Vernetzerlösung auf der Oberfläche.

Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Absorberharze zeigen ein sehr gutes Retentions- und Absorptionsvermögen und ein signifikant verbessertes Aufnahmevermögen für Wasser und wässrige Flüssigkeiten entgegen einem äußeren
15 Druck in Kombination mit einer ausgezeichneten Alterungsstabilität.

Die hervorragende Alterungsstabilität zeigt sich darin, dass nach Lagerung der Produkte unter Normalbedingungen nach 200 Tagen immer noch mindestens 80% der Werte der Absorption unter Druck ($AAP_{0,7}$) vorhanden sind.

20

Die ausgezeichneten Absorptionseigenschaften der erfindungsgemäßen Absorber zeigen sich darin, dass sie mit einer Retention von größer oder gleich 20 g/g bei einer Absorption gegen Druck ($AAP_{0,7}$) von mindestens 11g/g, bevorzugt von mindestens 15 g/g herstellbar sind und bevorzugt mit einer Retention von größer
25 oder gleich 25g/g bei einer Absorption gegen Druck ($AAP_{0,7}$) von mindestens 11 g/g, bevorzugt von mindestens 15 g/g.

Die Schüttdichte der erfindungsgemäßen teilchenförmigen Absorberharze bewegt sich im technisch üblichen Bereich und liegt für gewöhnlich unter 1000 g/dm^3 . In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Produkt mit einer Schüttdichte von kleiner 800 g/dm^3 und besonders bevorzugt kleiner 600 g/dm^3 vor.

5

Besonders hervorzuheben ist auch die überraschende Stabilität der erfindungsgemäßen Absorber gegen Abrieb. So werden unter den mahrenden Bedingungen in einer Kugelmühle innerhalb von 6 Minuten (siehe Prüfmethode „Mechanische Stabilität“) weniger als 5% Feinkornanteil unterhalb von $150\mu\text{m}$ gebildet. Diese
10 hohe Abriebstabilität ermöglicht eine weitgehend staubfreie Verarbeitung der Absorber z.B. in Produktionsanlagen zur Windelherstellung, in denen die Absorber bei der Produktförderung mechanischer Belastung ausgesetzt sind.

Hervorzuheben ist auch die biologische Abbaubarkeit unter Kompostbedingungen, bei der nach einem Zeitraum von 90 Tagen ein Abbau zu Wasser und Kohlendioxid von mindestens 40% vorliegt und kontinuierlich weiter abgebaut wird.
15

Die erfindungsgemäße Oberflächennachvernetzung konzentriert sich, im Gegensatz zu den Produkten des Standes der Technik, auf eine geringe äußere, äußerst
20 stabile Schicht. Das wird durch die Messung des sogenannten Surface-Crosslinking-Index (SCI) ermittelt, der sich aus der Differenz der Vernetzerkonzentrationen im durch Abrieb ermittelten Feinstaub und dem nicht dem Abrieb unterworfenen Absorber ergibt. Je höher sich der SCI-Index einstellt, desto mehr Vernetzer wurde mit dem Feinstaub vom Absorber abgetragen, d.h. desto kon-
25 zentrierter ist der Vernetzer auf der äußeren Schicht des Absorbers vorhanden. Erfindungsgemäße Absorber weisen bevorzugt einen SCI-Index von größer 40 auf. Bei Absorbern mit niedrigeren SCI-Werten ist der Oberflächenvernetzer tiefer in das Polymerteilchen eingedrungen, was zu einer Verminderung der Absorptionseigenschaften führt.

Im weiteren wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch ein einfach, ökonomisch und sicher durchführbares Verfahren zur Herstellung der mechanisch stabilen, oberflächig nachvernetzten Polymerpartikel mit signifikant verbesserten Absorptionseigenschaften bei gleichbleibender Produktqualität gemäß Anspruch 27 gelöst, durch Vernetzen der Oberfläche eines Polycarboxypolysaccharids mit einem Oberflächenvernetzer, dadurch gekennzeichnet, dass aus einem unvernetzten Polycarboxypolysaccharid mit Wasser ein Hydrogel gebildet wird, das Hydrogel mechanisch zerkleinert und getrocknet wird, eine Zerkleinerung und Klassierung des getrockneten Hydrogels unter Ausbildung eines Polymerpulvers erfolgt und dass die Partikel des Polymerpulvers mit einer Lösung eines Vernetzers beschichtet und anschließend einer Oberflächennachvernetzung unterworfen werden.

Überraschenderweise führt das erfindungsgemäße Verfahren zu teilchenförmigen Absorberharzen mit sehr gutem Retentions- und Absorptionsvermögen und einem signifikanten verbesserten Aufnahmevermögen für Wasser und wässrige Flüssigkeiten entgegen einem äußeren Druck in Kombination mit einer ausgezeichneten Alterungsstabilität sowie einer deutlich reduzierten Löslichkeit in wässrigen Lösungen.

20

Völlig unerwartet liefert das erfindungsgemäße Verfahren alterungsstabile Superabsorberharze, die auch bei Lagerung über einen langen Zeitraum ihre sehr guten Absorptionseigenschaften beibehalten und gleichwohl unter Kompostbedingungen kontinuierlich biologisch abgebaut werden.

25

In der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polycarboxypolysaccharidderivat zusammen mit einem Lösungsmittel in ein festes Hydrogel überführt, welches gegebenenfalls noch weitere Additive oder Hilfsmittel enthält. Als Lösungsmittel werden besonders bevorzugt Wasser sowie Mischungen aus Was-

ser mit organischen Lösungsmitteln wie z.B. Ethanol, Propanol, Butanol, 2-Propanol oder Aceton verwendet. In einer Ausführungsform wird das Polycarboxypolysaccharid in einem Gemisch aus Wasser und organischem Lösemittel, gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur, vorsuspendiert und nach dem Abtrennen
5 aus der Suspension in das Hydrogel überführt.

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt bevorzugt durch mechanisches Mischen des Polycarboxypolysaccharidderivates mit der Lösungsmittelkomponente in einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Arbeitsweise. Geeignete Mischeinrichtungen stellen z.B. diskontinuierliche Knetter wie Trogknetter, Innenmischer
10 oder kontinuierliche Knetter wie Ein-, Zwei- oder Mehrwellenmischer dar.

Bei der Herstellung des Hydrogels kann der Gehalt an Polycarboxypolysaccharid in der Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser in weiten Grenzen
15 schwanken, in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens liegt er im Bereich von 5 bis 65 Gew. % und besonders bevorzugt 5 bis 55 Gew. %. Aus Gründen der besseren Verarbeitbarkeit des Hydrogels kann es mitunter erforderlich sein, dass der Gehalt an Polycarboxypolysaccharid 45 Gew. % nicht überschreitet.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Lösemittel dem trockenen Rohstoff Polycarboxypolysaccharid kontinuierlich zugeführt, beispielsweise in einem Extruder, wobei das Verfahren so geführt wird, dass das Lösemittel im Unterschuss vorliegt.

25

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Absorptionseigenschaften der erfindungsgemäßen Superabsorber durch die Effektivität der Mischung bzw. die Homogenität des primär hergestellten Hydrogeles nur gering beeinflusst werden.

Die Mischung der Einzelkomponenten in einem kontinuierlich arbeitenden Mischreaktor führt z.B. mit steigendem Durchsatz zu weniger homogenen Hydrogelen mit zunehmenden Anteilen an trockenen, nicht gequollenen Polymeranteilen. Es wird angenommen, dass im Verlaufe der Weiterverarbeitung zu pulverförmigen Ab-sorberharzen eine Nachquellung stattfindet, so dass letztlich eine, im Vergleich zu vollständig homogen gemischten Gelen identische Absorptionsleistung resultiert.

Die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser kann erfindungsgemäß zusätzlich bis zu 30 Gew. %, vorzugsweise bis zu 20 Gew. % eines oder mehrerer, mit Wasser mischbarer und mit dem Polycarboxypolysaccharid nicht mischbarer organischer Lösemittel enthalten.

Das Verhältnis von Feststoffkomponenten zu Lösungsmittelkomponenten kann in weiten Grenzen variieren und wird bevorzugt so gewählt, dass das resultierende Hydrogel eine feste und wenig klebrige Konsistenz hat. Als besonders günstig hat sich erwiesen, wenn das gequollene Gel nach Förderung z.B. mit einem Fleischwolf oder einem Extruder und Formgebung mittels einer Lochscheibe in Form von festen Strängen vorliegt, die auch bei längerer Lagerung keine Tendenz zum gegenseitigen Verkleben aufweisen. Die Gelkonsistenz kann über den Gewichtsanteil organischer, wasserlöslicher Lösungsmittel im Hydrogel gezielt eingestellt werden. Je geringer dabei die Konzentration des Derivats des Polycarboxypolysaccharids im Hydrogel ist, desto höher muss der Gewichtsanteil des organischen Lösungsmittels gewählt werden, um die bevorzugte Gelkonsistenz zu erzielen. Wird z.B. als Derivat des Polycarboxypolysaccharids eine hochmolekulare Carboxymethylcellulose mit einer Lösungsviskosität in 1%iger wässriger Lösung von mehr als 4.000 mPas eingesetzt und als Lösungsmittel reines Wasser verwendet ergibt sich die bevorzugte Gelkonsistenz bei einem Polymergehalt von mehr als 15 Gew.-% bezogen auf das gequollene Gel. Reduziert man den Polymeranteil innerhalb des Gels auf weniger als 15 Gew.-% wird ein weiches und klebriges Gel

erhalten, das nicht die bevorzugte Konsistenz aufweist. Werden jedoch 1-20 Gew.-%, vorzugsweise 5-15 Gew.-% des Lösungsmittels Wasser durch ein organisches, wassermischbares Lösungsmittel wie z.B. 2-Propanol ersetzt, welches ein Fällungsmittel für die Carboxymethylcellulose darstellt und eine schlechtere Löslichkeit des Polymers in dem Lösungsmittelgemisch bewirkt, zeigen auch Hydrogele mit einem Polymeranteil von weniger als 15 Gew.-% die bevorzugte Gelkonsistenz. Reduziert man den Polymeranteil auf weniger als 10 Gew.-% muss der Anteil des organischen Lösungsmittels entsprechend weiter auf mehr als 15% erhöht werden um die bevorzugte Gelkonsistenz zu erzielen.

10

Die Anwesenheit eines organischen, wasserlöslichen Lösungsmittels im gequollenen Gel wirkt sich nicht nur positiv auf die Gelkonsistenz aus, sondern verbessert überraschenderweise auch die Absorptionseigenschaften des pulverförmigen Superabsorbers signifikant. Dieser Effekt tritt auch schon bei geringen Mengen von weniger als 5 Gew.-% bezogen auf das Gel deutlich zutage und äußert sich bei dem Absorberharz vor allem in einer signifikant höheren Aufnahmekapazität für wässrige Flüssigkeiten gegen Druck.

Optional kann das Lösungsmittel bzw. das Lösungsmittelgemisch noch 0,01-20 Gew. % vorzugsweise 0,1-10 Gew. %, bezogen auf den Feststoffgehalt, eines oder mehrerer wasserlöslicher Hilfsmittel aus der Gruppe der Basen, Salze und Treibmittel enthalten, die die Verarbeitbarkeit des gequollenen Geles oder die Absorptionseigenschaften des Absorberharzes verbessern sowie eine Vernetzungsreaktion während des Trocknungsprozesses unterbinden. Bevorzugte Hilfsmittel sind zum einen pH-Regulatoren wie z.B. Alkalimetallhydroxide, Ammoniak, basische Salze wie z.B. Alkalimetallcarbonate oder -Acetate. Weitere bevorzugte Hilfsmittel sind Neutralsalze wie z.B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsulfate oder -chloride zur Regulierung der Ionenstärke der Lösung bzw. des Salzgehaltes des pulverförmigen Absorberharzes. Als zusätzliche Hilfsmittel werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die unter der Einwirkung von Katalysatoren oder Wär-

me Gase freisetzen (Treibmittel) und somit dem Hydrogel bzw. dem Absorberharz zusätzliche Porosität verleihen, wodurch die Absorptionseigenschaften des Absorberharzes zusätzlich verbessert werden. Typisch zu verwendende Treibmittel sind z.B. Azo- und Diazoverbindungen, Carbonatsalze, Ammoniumsalze oder
5 Harnstoff.

Gegebenenfalls kann das Hydrogel noch 0,01-20 Gew. %, vorzugsweise 0,1-10 Gew. % eines oder mehrerer Antiblockingadditive enthalten, die das Gelblockingverhalten des pulverförmigen Absorberharzes weiter reduzieren. Geeignete
10 Antiblockingadditive sind z.B. native- oder synthetische Fasermaterialien oder andere Materialien mit einer großen Oberfläche z.B. aus der Gruppe der Kieselgele, synthetische Kieselsäuren und weitgehend wasserunlösliche Mineralsalze.

In der nächsten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Hydrogel zer-
15 kleinert und bis auf einen geringen Restwassergehalt getrocknet. Der Zerkleinerungs- und Trocknungsschritt kann sich dabei unmittelbar an die Vorquellung anschließen, es ist aber auch möglich, die Hydrogele vor der Weiterverarbeitung für einen längeren Zeitraum, z.B. mehrere Wochen zwischenzulagern, ohne dass sich die Eigenschaften der daraus resultierenden erfindungsgemäßen Superabsorber ändern. Durch die Gelzerkleinerung wird vor allem das Verhältnis von Gelo-
20 berfläche zu Gelvolumen vergrößert, wodurch der nachfolgende Trocknungsschritt wesentlich weniger Energieeintrag benötigt. Das Verfahren der Gelzerkleinerung unterliegt keiner Einschränkung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsweise erfolgt die Gelzerkleinerung durch die Verpressung des Gels durch
25 eine Lochscheibe zu Gelsträngen, die gegebenenfalls durch ein Schneidwerkzeug in kürzere Gelstränge zerteilt werden können.

Zur Trocknung der Hydrogelteilchen sind verschiedene Verfahren bekannt. Mögliche Verfahren sind z.B. die Verdampfungstrocknung, Verdunstungstrocknung,

Strahlungstrocknung (Beispiel: Infrarottrocknung), Hochfrequenzrocknung (Beisp.: Mikrowellentrocknung), Vakuumtrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. So kann die Trocknung beispielsweise nach dem Dünnschicht-Trockenverfahren, z.B. mit Hilfe eines Zweiachsen-Walzentrockners, nach dem
5 Plattentrockenverfahren, gemäß dem die Hydrogelpolymerteilchen auf Platten in mehreren Schichten in eine Trockenkammer geladen werden, in der Heißluft zirkuliert, nach dem Drehtrommel-Verfahren mit Hilfe von Walzentrocknern oder nach dem Förderband-Verfahren, im folgenden auch als Bandtrocknung bezeichnet erfolgen. Die Bandtrocknung, bei der mit Löcher versehene Horden eines
10 Kreisförderers in einem Tunnel mit Trocknungsgut beladen und das Trocknungsgut während der Förderung durch Durchblasen von Heißluft durch die Hordenlöcher getrocknet wird, stellt das wirtschaftlichste Trocknungsverfahren für wasserquellbare hydrophile Hydrogele dar und ist daher bevorzugt.

- 15 Die Feuchtigkeit des durch Trocknung des Hydrogels entstandenen Polymerpulvers liegt vorteilhafter Weise nicht über 30 Gew. %, vorzugsweise nicht über 15 Gew. % und besonders bevorzugt nicht über 10 Gew. %.

Die Trocknung des Polymerisatgels erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 70°C, bevorzugt oberhalb von 120°C und besonders bevorzugt oberhalb von 130°. Die
20 Parameter wie der Polymergehalt des Hydrogels, der pH-Wert des Lösungsmittelsystems, das Mischverfahren, die Trocknungstemperatur und die Trocknungsdauer beeinflussen sich gegenseitig und werden bevorzugt so aufeinander abgestimmt, dass während der Trocknung keine interne Vernetzung des Hydrogels erfolgt. Wird z.B. bei der Herstellung des Hydrogels ein Lösungsmittel mit einem
25 pH-Wert unterhalb von 7 verwendet, wird ein Teil, der im Polysaccharidderivat vorhandenen Carboxylatgruppen in die freie Säureform überführt, welche vor allem gegen Ende der Trocknung durch eine Veresterung mit den Hydroxylgruppen als interne Vernetzer fungieren können. Um diese, im Prinzip unerwünschte, interne Vernetzung zu vermeiden oder weitgehend zurückzudrängen
30 erfolgt die Trocknung in diesen Fällen bevorzugt bei Temperaturen im Bereich

von 70-100°C. Der pH-Wert wird für gewöhnlich auf 6 oder höher eingestellt. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird für die Herstellung des Hydrogels ein Lösungsmittel mit einem pH-Wert von ≥ 7 gewählt und die Trocknung bei Temperaturen ab 120°C, vorzugsweise ab 130 bis 160°C durchgeführt.

5

Wird das Hydrogel in einem kontinuierlichen Mischer hergestellt, beispielsweise in einem Extruder, so können die noch nicht an der Oberfläche nachvernetzten Vorprodukte bereits ab pH-Werten von 7 hohe Retentionen von größer oder gleich 40 g/g aufweisen, die sich beim Tempern über 60 Minuten und 120°C als
10 stabil erweisen und die sich von Produkten, die mit höheren pH-Werten hergestellt wurden, nur noch geringfügig unterscheiden. Werden die Hydrogele dagegen in einem Batch- Prozess hergestellt, so steigt die Stabilität gegenüber einer Temperung mit steigendem pH-Wert des Hydrogels an. Eine bevorzugte pH-Einstellung bei der Hydrogelbildung im Batch-Prozess liegt bei pH 10 oder höher.

15

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei den besonders bevorzugten Trocknungstemperaturen oberhalb von 130°C, die eine partielle Verhornung der Hydrogelteilchen bewirken, superabsorbierende Polymere mit signifikant höherem Absorptions- und Retentionsvermögen bei vergleichbarem Absorptionsvermögen gegen einen äußeren Druck erhältlich sind.
20

Für die nachfolgende Mahlung der getrockneten Hydrogelteilchen ist es vorteilhaft, das Trockengut im letzten Abschnitt der bevorzugten Bandtrocknung auf Temperaturen $<70^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $<60^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $<50^{\circ}\text{C}$ abzukühlen.
25 len. Die getrockneten, abgekühlten Hydrogelteilchen werden zunächst vorgebrochen, beispielsweise mit Hilfe eines Fingerbrechers. Die so vorzerkleinerten Hydrogelteilchen werden dann gemahlen, wobei die Mahlung bevorzugt mit Hilfe eines Walzenstuhls erfolgt, um den Anfall an Feinteilen möglichst gering zu halten. In einer besonders bevorzugten Ausführung erfolgt die Mahlung zweistufig,

erst über einen Grobwalzenstuhl, dann über einen Feinwalzenstuhl, wobei letzterer wiederum ein- oder zweistufig sein kann.

Bei der anschließenden Siebung wird die Korngrößenverteilung eingestellt, die in der Regel zwischen 10 und 3000 μm , bevorzugt zwischen 100 und 2000 μm und besonders bevorzugt zwischen 150 und 850 μm liegt. Zu grobe Partikel können erneut der Mahlung unterworfen werden, zu feinteilige Partikel können dem Herstellungsprozess zurückgeführt werden.

Die Oberflächenbeschichtung des getrockneten pulverförmigen Polymerisates mit 0,01 bis 25 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew. % bezogen auf das Polymerisat eines Nachvernetzters, der in Form einer 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-% Lösung zugeführt wird, erfolgt in geeigneten Mischaggregaten. Dies sind beispielsweise Paterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Rubergmischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer oder Schugi-Mischer. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt folgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 40 und 250°C, bevorzugt 60-200°C und besonders bevorzugt 80-160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei Lösungsmittelanteile entfernt werden. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Sie wird dadurch begrenzt, wenn das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbettrockner, Tellertrockner, Paddeltrockner oder Infrarottrockner genannt.

Es hat sich teilweise als vorteilhaft erwiesen, dass die wässrige Lösung des Oberflächenachvernetzers vor ihrem Einsatz auf eine Temperatur von 15°C – 100°C, vorzugsweise auf 20°C - 60°C eingestellt wird.

- 5 Die kovalente Oberflächenachvernetzung kann gegebenenfalls durch Katalysatoren beschleunigt werden. Als Katalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die die Veresterungsreaktion zwischen einer Carboxylgruppe und einer Hydroxylgruppe katalysieren wie z.B. Hypophosphite, Acetylacetonate, Mineral-
- 10 säuren, wie z.B. Schwefelsäure und Lewis Säuren. Bevorzugt werden Schwefelsäure und Hypophosphit verwendet. Das Gewichtsverhältnis von Oberflächenachvernetzer zu Vernetzungskatalysator beträgt 1:0,001 – 1:1, vorzugsweise 1:0,1 – 2:1

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Vernetzungskatalysatoren der
- 15 Lösung des Oberflächenachvernetzers zugemischt.

- Optional kann die Nachvernetzungslösung bis zu 70 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfsmittel enthalten. Hilfsmittel sind vor allem wasserlösliche Verbindungen, die die homogene Verteilung der Vernetzerlösung auf der Oberfläche der Absorber
- 20 fördern, indem sie die Penetration des Lösungsmittels in das Innere der Superabsorberpartikel verlangsamen sowie die Löslichkeit der Partikeloberfläche und damit die Tendenz der feuchten Superabsorberpartikel miteinander zu verkleben reduzieren. Bevorzugte Hilfsmittel sind neben wassermischbaren organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Ethanol, Propanol, 2-Propanol, Aceton, Glyce-
- 25 rin, Tetrahydrofuran und Dioxan auch wasserlösliche hydrophile organische Feststoffe, insbesondere Polymere wie z.B. Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, bevorzugt Polyäthylenglykole.

In einer bevorzugten Ausführungsform fungieren die Metallsalze zwei- oder mehrwertiger Kationen gleichzeitig als ionischer Oberflächenvernetzer und als Hilfsmittel für die homogene Verteilung der Vernetzerlösung auf der Oberfläche.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich durch ein hervorragendes Absorptions- und Retentionsvermögen für Wasser, wässrige Lösungen und Körperflüssigkeiten aus. Gleichzeitig verfügen die superabsorbierenden Polymere durch die gezielte Vernetzung der Oberfläche über ein deutlich verbessertes Absorptionsvermögen für wässrige Lösungen gegen einen äußeren Druck. Darüber hinaus
10 sind die erfindungsgemäßen Superabsorber auf Basis von Polycarboxypolysaccharidderivaten lagerstabil, frei von Restmonomerenanteilen, nur in geringem Maße in wässrigen Flüssigkeiten löslich und biologisch abbaubar.

- Die erfindungsgemäßen Superabsorber sind in hervorragender Weise als Absorp-
15 tionsmittel in Hygieneartikeln wie z.B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Wundabdeckungen, Damenbinden, Tampons und dergleichen geeignet. Insbesondere eignen sich die Polymere zum Einsatz in Hygieneartikeln, die nach Gebrauch einer Kompostierung zugeführt werden sollen, da sie sich in Kompostierungstests nach ASTM-Methode D 5338-92 vom 15.12.1992, nach CEN Entwurf „Evaluation of the Ultimate Aerobic Biodegradability and Disintegration of Packaging Ma-
20 terials under Controlled Composting Conditions“ vom 6.5.1994 und nach DIN 54900, Teil 2, Verfahren 3 vom Januar 1997 als biologisch abbaubar erwiesen haben.

- 25 Absorbierende Hygieneprodukte besitzen in der Regel einen allgemeinen Aufbau aus einer körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1), einer flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) sowie einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen, körperabgewandten Außenschicht (3). Optional finden auch weitere Konstruktionen zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit

(4) im Saugkern Anwendung. Diese Konstruktionen werden häufig, aber nicht zwingend zwischen der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) und der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) eingesetzt.

- 5 Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung (1) besteht in der Regel aus einem nicht-gewebten, faserigen Vlies oder einer anderen porösen Konstruktion.

Als Materialien für diese Abdeckung (1) kommen z. B. synthetische Polymere wie etwa Polyvinylchlorid oder -fluorid, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylalkohole und -Derivate, Polyacrylate, Polyamide, Polyester, Polyurethane, 10 Polystyrol, Polysiloxane oder Polyolefine (z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP)) sowie natürliche Fasermaterialien sowie beliebige Kombinationen aus den vorgenannten Materialien im Sinne von Mischmaterialien oder Verbundmaterialien oder Copolymerisaten in Frage.

- 15 Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung (1) hat hydrophilen Charakter. Sie kann zudem aus einer Kombination von hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen bestehen. Bevorzugt ist in der Regel eine hydrophile Ausrüstung der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1), um schnelle Einsickerzeiten von Körperflüssigkeit in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) zu ermöglichen, jedoch werden auch 20 partiell hydrophobierte Abdeckungen (1) verwendet.

Flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2):

- Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) enthält die erfindungsgemäßen super- 25 absorbierenden Pulver bzw. Granulate und weitere Komponenten aus beispielsweise faserigen Materialien, schaumförmigen Materialien, filmbildenden Materialien oder porösen Materialien sowie Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Materialien. Jedes dieser Materialien kann entweder natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein oder durch chemische oder physikalische Modifikation von

natürlichen Materialien hergestellt worden sein. Die Materialien können hydrophil oder hydrophob sein, wobei hydrophile Materialien bevorzugt sind. Dies gilt insbesondere für solche Zusammensetzungen, die ausgeschiedene Körperflüssigkeiten effizient aufnehmen und in Richtung zu weiter von der Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit entfernte Regionen des absorbierenden Kerns transportieren sollen.

Als hydrophile Fasermaterialien sind geeignet z.B. Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern (z.B. versteifte Cellulosefasern), Polyesterfasern (z.B. Dacron) hydrophiles Nylon oder aber auch hydrophilisierte hydrophobe Fasern, wie z. B. mit Tensiden hydrophilisierte Polyolefine (PE, PP), Polyester, Polyacrylate, Polyamide, Polystyrol, Polyurethane und andere.

Bevorzugt werden Cellulosefasern und modifizierte Cellulosefasern eingesetzt. Kombinationen von Cellulosefasern und/oder modifizierten Cellulosefasern mit synthetischen Fasern wie z. B. PE/PP Verbundmaterialien, sogenannte Bikomponentenfasern, wie sie z.B. zur Thermobondierung von Airlaidmaterialien verwendet werden oder anderen Materialien sind ebenfalls gebräuchlich.

Die Fasermaterialien können in verschiedenen Anwendungsformen vorliegen, z.B. als lose aus einem Luftstrom oder aus wässriger Phase abgeschiedene oder abgelegte Cellulosefasern, als nichtgewebtes Vlies oder als Tissue. Kombinationen verschiedener Anwendungsformen sind möglich.

Optional können neben den erfindungsgemäßen Superabsorbern weitere pulverförmige Substanzen eingesetzt werden, wie z.B. geruchsbindende Substanzen wie Cyclodextrine, Zeolithe, anorganische oder organische Salze und ähnliche Materialien.

Als poröse Materialien und schaumförmige Materialien können z.B. Polymer-schäume eingesetzt werden wie sie in den Schriften DE 44 18 319 A1 und DE 195 05 709 A1 beschrieben sind.

- 5 Zur mechanischen Stabilisierung der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) können thermoplastische Fasern (Z.B. Bikomponentenfasern aus Polyolefinen), Polyolefingranulate, Latexdispersionen oder Heißkleber verwendet werden. Optional werden eine oder mehrere Lagen Tissue zur Stabilisierung verwendet.
- 10 Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) kann einlagig sein oder aus mehreren Schichten bestehen. Bevorzugt werden Konstruktionen verwendet, die aus hydrophilen Fasern, bevorzugt Cellulosefasern, optional einer Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) wie zum Beispiel chemisch versteifte (modifizierte) Cellulosefasern oder Highloftvliese aus
- 15 hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern sowie superabsorbierenden Polymeren bestehen.

Das erfindungsgemäße superabsorbierende Polymer kann dabei homogen in den Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern verteilt sein, es kann lagig

20 zwischen den Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern eingebracht sein, oder die Konzentration des superabsorbierenden Polymers kann innerhalb der Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern einen Gradienten aufweisen. Das Verhältnis der Gesamtmenge an superabsorbierendem Polymer und der Gesamtmenge an Cellulosefasern oder den versteiften Cellulosefasern im absorbierenden Saugkern kann zwischen 0 zu 100 und 70 zu 30 % variieren, wobei in ei-

25 ner Ausführungsform lokal, z. B. bei Gradienteneintrag oder schichtweisem Eintrag Konzentrationen von bis zu 100 % Superabsorber erreicht werden können. Derartige Konstruktionen mit Bereichen hoher Konzentrationen von absorbierendem Polymer, wobei der Anteil von Superabsorber in bestimmten Bereichen zwi-

schen 60 und 100 %, am stärksten bevorzugt zwischen 90 % und 100 % liegt, sind beispielsweise auch in der Patentschrift US 5,669,894 beschrieben.

Optional können auch mehrere verschiedene Superabsorber, die sich zum Beispiel
5 in der Sauggeschwindigkeit, der Permeabilität, der Speicherkapazität, der Absorption gegen Druck, der Kornverteilung oder auch der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, gleichzeitig eingesetzt werden. Die verschiedenen Superabsorber können miteinander vermischt in das Saugkissen eingebracht werden oder aber lokal differenziert im Absorbent Core platziert werden. Eine solche differenzierte Platzierung kann in Richtung der Dicke des Saugkissens oder der Länge
10 oder Breite des Saugkissens erfolgen.

In der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) befindet sich eine oder mehrere der oben beschriebenen, superabsorbierende Polymere enthaltenden Lagen aus Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Konstruktionen aus Kombinationen von Lagen mit homogenem Superabsorbereintrag und zusätzlich schichtweiser Einbringung verwendet.
15

Optional werden diese erwähnten Strukturen auch durch weitere Lagen von reinen Cellulosefasern oder versteiften Cellulosefasern an der körperzugewandten Seite und / oder auch der körperabgewandten Seite ergänzt.
20

Die oben beschriebenen Konstruktionen können sich auch mehrfach wiederholen, wobei es sich um eine Aufeinanderichtung zweier oder mehrerer gleicher Lagen oder aber auch um Aufeinanderichtung zweier oder mehrerer unterschiedlicher Konstruktionen handeln kann. Dabei liegen die Unterschiede in wiederum rein konstruktiver Art oder aber im Typ des verwendeten Materials, wie z.B. die
25

Verwendung von in den Eigenschaften differierenden absorbierenden Polymeren oder aber verschiedener Zellstoffarten.

Optional sind das gesamte Saugkissen oder aber auch einzelne Lagen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) durch Lagen von Tissue von anderen Komponenten getrennt oder stehen in direktem Kontakt mit anderen Lagen oder Komponenten.

Exemplarisch können zum Beispiel die Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) und die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) durch Tissue voneinander getrennt sein oder aber in direktem Kontakt miteinander stehen. Sofern keine separate Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) zwischen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage (2) und der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) existiert, sondern der Effekt der Flüssigkeitsverteilung z.B. durch die Verwendung einer speziellen körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) erreicht werden soll, kann die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) ebenfalls optional von der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (1) durch ein Tissue getrennt sein.

20

Statt Tissue kann optional auch nichtgewebtes Vlies in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage (2) eingebracht werden. Beide Komponenten führen zu dem erwünschten Nebeneffekt der Stabilisierung und Festigung des Absorptionskerns im feuchten Zustand.

25

Herstellverfahren der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage:

Faserhaltige, superabsorberhaltige, flüssigkeitsverteilende und -speichernde Schichten lassen sich mit einer Vielzahl von Herstellverfahren generieren. Neben den etablierten konventionellen Prozessen, wie Sie vom Fachmann allgemein unter Drumforming mit Hilfe von Formrädern, -taschen und Produktformen und
5 entsprechend angepassten Dosiereinrichtungen für die Rohstoffe zusammengefasst werden, sind moderne etablierte Verfahren wie der Airlaidprozess (z.B. EP 850 615, Sp. 4 Zeile 39 bis Sp. 5 Zeile 29, US 4.640.810) mit allen Formen der Dosierung, Ablage der Fasern und Verfestigung wie Hydrogenbonding (z.B. DE 197 50 890, Sp. 1 Zeile 45 bis Sp. 3 Zeile 50, Thermobonding, Latexbonding
10 (z.B. EP 850 615, Sp. 8 Zeile 33 bis Sp. 9 Zeile 17 und Hybridbonding, der Wet-laid Prozess (z.B. PCT WO 99/49905, Sp. 4 Zeile 14 bis Sp. 7 Zeile 16), Carding-, Meltblown-, Spunblown- Prozesse sowie ähnliche Prozesse zur Herstellung von superabsorberhaltigen Non-Wovens (im Sinne der der Definition der EDANA, Brüssel) auch in Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander übliche
15 Methoden zur Herstellung von den o.g. Flüssigkeitsspeichern.

Als weitere Verfahren kommen die Herstellung von Laminaten im weitesteten Sinne sowie von extrudierten und coextrudierten, nass- und trocken- sowie nachträglich verfestigten Strukturen in Frage. Eine Kombinationen dieser Verfahren
20 mit- und untereinander ist ebenfalls möglich.

Konstruktionen zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4):

25 Eine Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit (4) besteht zum Beispiel aus chemisch versteiften (modifizierte) Cellulosefasern oder Highloftvliesen aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern oder einer Kombination von beidem.

Chemisch versteifte, modifizierte Cellulosefasern können zum Beispiel erzeugt
30 werden aus Cellulosefasern, die durch Vernetzer wie z.B. C₂ - C₈ Dialdehyde, C₂ -

C₈ Monoaldehyde mit einer zusätzlichen Säurefunktion oder C₂ - C₉ Polycarbonsäuren in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Spezielle Beispiele sind: Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxalsäure oder Zitronensäure. Ebenfalls bekannt sind kationisch modifizierte Stärke oder Polyamid-Epichlorhydrinharze (z. B. KYMENE 557H, Hercules Inc., Wilmington, Delaware). Durch die Vernetzung wird eine verdrehte, gekräuselte Struktur erreicht und stabilisiert, die sich vorteilhaft auf die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme auswirkt.

Flächengewicht und Dichte von absorbierenden Artikeln:

10

Die absorbierenden Hygieneprodukte können in ihrem Flächengewicht und Dicke und damit der Dichte stark variieren. Typischerweise liegen die Dichten der Bereiche der Absorptionskerne zwischen 0,08 und 0,25 g/cm³. Die Flächengewichte liegen zwischen 10 und 1000 g/m², wobei bevorzugt Flächengewichte zwischen 100 und 600 g/m² realisiert werden (siehe auch US 5,669,894). Die Dichte variiert in der Regel über die Länge des absorbierenden Kerns. Dies tritt als Folge einer gezielten Dosierung der Cellulosefaser- oder versteiften Cellulosefasermenge oder der Menge des superabsorbierenden Polymers ein, da diese Komponenten in bevorzugten Ausführungsformen stärker in den Frontbereich des absorbierenden Einwegartikels eingebracht werden.

20

Diese gezielte Erhöhung des absorbierenden Materials in bestimmten Regionen des absorbierenden Kerns kann auf andere Weise auch z.B. durch Herstellung eines entsprechend großen, mittels eines Airlaid- oder Wetlaidverfahrens hergestellten Flächengebildes, bestehend aus hydrophilen Cellulosefasern, optional aus versteiften Cellulosefasern, optional aus synthetischen Fasern (z.B. Polyolefinen) sowie aus superabsorbierenden Polymeren und anschließender Rückfaltung oder Übereinanderlegen erreicht werden.

25

Die erfindungsgemäßen Polymere werden auch in Absorberartikeln eingesetzt, die für die verschiedensten Verwendungen geeignet sind, so z.B. durch Mischen mit Papier oder Fluff oder synthetischen Fasern oder durch das Verteilen der Superabsorber zwischen Substraten aus Papier, Fluff, oder nicht gewebten Textilien oder
5 durch Verarbeitung in Trägermaterialien zu einer Bahn. Des weiteren finden die erfindungsgemäßen Polymere auch überall dort Verwendung, wo wässrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen, wie z.B. bei Kabelummantelungen, in Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der Pflanzenaufzucht und als Wasserspeicher sowie als Wirkstoffträger mit einer zeitlich verzögerten Freisetzung
10 des Wirkstoffes an die Umgebung.

Die erfindungsgemäßen Produkte mit dieser hervorragenden Eigenschaftskombination aus sehr hohen Absorptions- und Retentionswerten, ausgezeichneter Absorption gegen Druck und biologischer Abbaubarkeit können ohne die Verwen-
15 dung toxikologisch bedenklicher Substanzen hergestellt werden. Gemäß der Erfindung können die Polymere in großtechnischer Weise nach bekannten Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich mit konstanter Produktqualität produziert werden.

20 Weiterhin betrifft die Erfindung Konstruktion zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, beinhaltend ein erfindungsgemäßes Polymerisat. Bei den vorstehend genannten Konstruktionen handelt es sich vorzugsweise um Saugkörper. In einer anderen Ausführungsform der Konstruktion handelt es sich um Damenbinden, Windeln oder um Inkontinenzprodukte, hierunter sind Windel besonders bevor-
25 zugt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand nichteinschränkender Beispiele erläutert.

Beispiele

Beschreibung der in den Beispielen verwendeten Testmethoden:

5 Retention (TB)

Zur Bestimmung der Retentionswerte wurde ein Teebeuteltest durchgeführt. Als Prüflösung wurde eine 0,9 %ige NaCl-Lösung verwendet.

0,20g der Prüfsubstanz (abgesiebt zwischen 150 und 850 μ m) wurden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in die Prüflösung getaucht. Anschließend wurde in einer Zentrifuge, z.B. einer handelsüblichen Wäscheschleuder, für 3 Minuten bei 1400 Upm abgeschleudert. Die Flüssigkeitsaufnahme wurde nach Abzug des Blindwertes (Gewicht eines leeren Teebeutels nach dem Schleudern) gravimetrisch bestimmt und auf 1 g Prüfsubstanz umgerechnet. Der Retentionswert entspricht der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge in Gramm je
15 Gramm Prüfsubstanz.

Absorption gegen einen Druck von 0,3 bzw. 0,7 psi (AAP)

Das Flüssigkeitsaufnahmevermögen gegen einen äußeren Druck (Absorption Against Pressure, AAP) wurde gemäß der Edana-Methode Nr. 442.1-99 bestimmt.
20

0,90g der Prüfsubstanz (abgesiebt zwischen 150 und 850 μ m) wurden in einen Testzylinder mit 60,0 mm Innendurchmesser und einem Siebboden (400mesh) eingewogen (Konzentration: 0,032 g/cm²) und gleichmäßig verteilt. Auf die Prüfsubstanz wird ein zylindrisches Gewicht (21 g/cm² = 0,3 psi oder 50 g/cm² =
25 0,7psi) mit einem Außendurchmesser von 59,2 mm gelegt. In eine Kunststoffschale werden Filterplatten gelegt, die mit einem Filterpapier abgedeckt werden. Die Kunststoffschale wird mit 0,9 %iger NaCl-Lösung gefüllt, bis der Flüssig-

- keitsspiegel mit der Oberkante der Filterplatten abschließt. Anschließend werden die vorbereiteten Messeinheiten auf die Filterplatten gestellt. Nach einer Quellzeit von 60 Minuten werden die Messeinheiten entnommen und das Gewicht entfernt. Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge wird gravimetrisch ermittelt und auf 1
- 5 Gramm Prüfsubstanz umgerechnet.

Extrahierbare Anteile (EA)

- Die extrahierbaren Anteile der biologisch abbaubaren Superabsorberharze wurden
- 10 mittel GPC-Analytik unter folgenden Prüfbedingungen bestimmt.

Säulenmaterial: HEMA BIO 40, Säulenlänge: 300 mm, Säulendurchmesser: 8 mm, Eluent: 0,9 %ige NaCl-Lsg., Flussrate: 1,0 ml/Minute, Temperatur: Raumtemperatur, Injektionsvolumen: 50 µl, Laufzeit 15 Minuten, Kalibriersubstanz: niedrigviskose Carboxymethylcellulose (Finnfix® 4000G)

- 15 Für die Bestimmung der extrahierbaren Anteile wurden 0,50g der Prüfsubstanz mit 100 ml einer 0,9 %igen NaCl-Lösung versetzt und 16 Stunden gerührt. Nach Filtration über einen Glasfildertiegel (Porenweite 1) wurde das Filtrat im Verhältnis 1:10 mit dem Eluenten verdünnt. Diese Verdünnung wurde injiziert und der Flächenwert des Polymerpeaks bestimmt. Der lösliche Anteil der Prüfsubstanz
- 20 wurde mit Hilfe einer Kalibrierkurve berechnet, die unter den identischen Bedingungen mit der niedrigviskosen Carboxymethylcellulose erstellt wurde.

Fluff-Absorber-Combination-Test (FACT)

- 25 Auf der Analysenwaage wurden 2,0 g Cellulosefluff eingewogen, aus denen drei Flufflagen geformt wurden. Zwischen die Flufflagen wurden 0,22 bis 2 g (=10 bis 50 Gew.-%), Superabsorberharz gleichmäßig so eingestreut, dass ein „Sandwich“ Fluff/SAP/Fluff/SAP/Fluff entsteht. Das Fluff/Superabsorber-Pad wurde in eine

- Testapparatur mit Siebboden gelegt und mit einem Metallring beschwert um ein Herausquellen des Absorberharzes zu verhindern. Der Prüfling wurde mit einem Gewicht (21 g/cm^2 bzw. 50 g/cm^2 entsprechend 0,3 psi bzw. 0,7 psi) belastet. Anschließend ließ man den Prüfling durch Kapillarwirkung in 0,9 %iger NaCl-Lösung quellen und die Absorption mittels elektronischer Datenverarbeitung aufgezeichnet. Der Test galt als beendet, wenn weniger als 1 g Testflüssigkeit innerhalb von 10 Minuten aufgenommen wurde. Von jeder Messung wurde die aufgenommene Flüssigkeitsmenge gegen die Zeit in einer Absorptionskurve dargestellt, aus der folgende Kenngrößen bestimmt wurden:
- 10 a) maximal erreichter Endwert in Gramm: Abs_{max}
 - b) Zeit [min], zu dem der Endwert erreicht wurde: t_{max}
 - c) Zeit [min], zu dem x % des Endwertes erreicht wurden: $t_{x\%}$

Airlaid Prüfungen

15

Auf einer Airlaidmaschine wurden Compositematerialien, bestehend aus einer Lage Tissue, einer darauffolgenden Lage aus einer Cellulosefluff/Absorberpulver-Mischung und einer weiteren Lage Tissue, einem pulverförmigen gefertigt.

- Aus dem Composite wurden runde Stanzlinge mit 6cm Durchmesser ausgestanzt und für die weiteren Tests verwendet.
- 20

Retention

- Zur Bestimmung der Composite-Retentionswerte wurde ein Teebeuteltest durchgeführt. Als Prüflösung wurde eine 0,9 %ige NaCl-Lösung verwendet.
- 25

Ein Composite-Stanzling wurde gewogen, in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in die Prüflösung getaucht. Anschließend wurde in einer Zentrifu-

ge, z.B. einer handelsüblichen Wäscheschleuder, für 3 Minuten bei 1400 Upm abgeschleudert. Die Flüssigkeitsaufnahme wurde nach Abzug des Blindwertes (Gewicht eines leeren Teebeutels nach dem Schleudern) gravimetrisch bestimmt und auf 1m^2 Composite umgerechnet. Der Retentionswert entspricht der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge in Gramm je Quadratmeter Airlaidcomposite.

Absorption eines Composites gegen einen Druck von 20 bzw. 50 g/cm^2 (LAUL20 / LAUL50)

Ein Composite-Stanzling wurde in einen Testzylinder mit 60,0 mm Innendurchmesser und einem Siebboden (400 mesh) eingewogen. Auf die Prüfsubstanz wird ein zylindrisches Gewicht (20 g/cm^2 oder 50 g/cm^2) mit einem Außendurchmesser von 59,2 mm gelegt. In eine Kunststoffschale werden Filterplatten gelegt, die mit einem Filterpapier abgedeckt werden. Die Kunststoffschale wird mit 0,9 %iger NaCl-Lösung gefüllt, bis der Flüssigkeitsspiegel mit der Oberkante der Filterplatten abschließt. Anschließend werden die vorbereiteten Messeinheiten auf die Filterplatten gestellt. Nach einer Quellzeit von 60 Minuten werden die Messeinheiten entnommen und das Gewicht entfernt. Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge wird gravimetrisch ermittelt und auf 1 Quadratmeter Airlaidcomposite umgerechnet.

Mechanische Stabilität

127g eines Mahlmittels (zylindrische Porzellanstücke, U.S. Stoneware $\frac{1}{2}$ " O.D. * $\frac{1}{2}$ ") sowie 10 g eines pulverförmigen Superabsorberharzes mit einer Korngröße von 150 bis $850\text{ }\mu\text{m}$ wurden in einen Kugelmühlentopf eingewogen. Der Kugelmühlentopf wurde verschlossen und für 6 Minuten auf einer Walzenmühle bei 95 Upm rotiert. Der mechanisch belastete Superabsorber wurde dem Topf entnommen und hinsichtlich der Kornverteilung analysiert.

Oberflächen-Vernetzungs-Index (Surface-Crosslinking-Index SCI)

127 g eines Mahlmittels (zylindrische Porzellanstücke, U.S. Stoneware ½“ O.D. *
5 ½“) sowie 10 g eines oberflächenvernetzten Superabsorberharzes mit einer Korn-
größe von 150 bis 850 µm wurden in einen Kugelmühlentopf eingewogen. Der
Kugelmühlentopf wurde verschlossen und für 30 Minuten auf einer Walzenmühle
bei 95 Upm rotiert. Der mechanisch belastete Superabsorber wurde dem Topf
entnommen und die Partikel mit einer Korngröße <150 µm herausgesiebt. Die
10 abgesiebten Feinkornanteile wurden mit HNO₃ und H₂O₂ mit Hilfe eines Mikro-
wellengerätes aufgeschlossen und anschließend mit Wasser hydrolysiert. An-
schließend wurde der Aluminiumgehalt über den gelbroten Alizarin S –
Aluminum-Komplex photometrisch bestimmt. Der SCI berechnet sich aus der, bei
der oberflächigen Vernetzung zugegebenen Al³⁺-Menge bezogen auf das Super-
15 absorberharz (=C_{SAP}) und der, nach mechanischer Belastung ermittelten Al³⁺-
Konzentration der Feinpartikel (=C_F) nach $SCI = (C_F - C_{SAP}) * 100$ wobei C_F und
C_{SAP} in % Al³⁺ eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele:

20

Alle erfindungsgemäßen vorbehandelten Superabsorberharze wurden, wenn nicht
anders beschrieben vor der Oberflächenbeschichtung gemahlen und auf eine
Korngröße von 150-850 µm abgesiebt. Der Feuchtegehalt aller pulverförmigen
Absorberharze betrug weniger als 10 Gew.-%.

25

Beispiel 1

In einem Ansatzkessel wurden 100 g Carboxymethylcellulose (CMC) in eine Mi-
schung aus 244 g 2-Propanol und 156 g E-Wasser suspendiert und unter Rück-

fluss für 1 Stunde erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde die Carboxymethylcellulose abfiltriert. In einem zweiten Ansatzkessel wurden 900 g Wasser vorgelegt und mit NaOH auf pH 9 eingestellt. Die abfiltrierte Carboxymethylcellulose wurde unter kräftigem Rühren in den zweiten Ansatzkessel eingebracht, wobei sich ein festes Hydrogel bildete. Nach 30 Minuten Quellzeit wurde das gequollene Hydrogel einem Fleischwolf mit Lochscheibe zugeführt und zerkleinert. Das zerkleinerte Hydrogel wurde in einem Umluftschrank bei 80°C für 12 Stunden getrocknet. Das getrocknete Hydrogel wurde grob zerkleinert und mit einer Retschmühle gemahlen. Nach Absiebung der Kornfraktion von 150 bis 850 µm wurde die Retention des unvernetzten Vorproduktes bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die so ermittelten Retentionswerte für verschiedene, am Markt erhältliche Carboxymethylcellulosen (CMC) aufgeführt:

Probe-Nr.	CMC	Viskosität [mPas]	D.S. ^[a]	Vorprodukt Retention
				[g/g]
1.1	Finnfix [®] 50.000 ^[b]	8.200 (1%ig)	0,78	46,5
1.2	Cekol [®] 50.000 ^[b]	8.400 (1%ig)	0,72	47,0
1.3	Cekol [®] 100.000 ^[b]	10.000 (1%ig)	0,76	32,2
1.4	Tylose [®] CB30.000 ^[c]	>24.000 (2%ig)	>0,85	45,3
1.5	Blanose [®] 7HOF ^[d]	2140 (1%ig)	0,85	36,8
1.6	Walocel [®] VP-C-2204 ^[e]	>7500 (1%ig)	0,65-0,95	44,7

[a]: Substitutionsgrad gemäß Herstellerangaben, [b]: Fa. Noviant

[c]: Fa. Clariant, [d]: Fa. Aqualon, [e]: Fa. Wolff-Walsrode

Beispiel 2

Es wurde eine Vernetzerlösung aus 1,29 g Citronensäure-Monohydrat, 61 g 2-Propanol und 39 g E-Wasser hergestellt. Je 10 g der gemäß Beispiel 1) hergestell-

ten pulverförmigen Vorprodukte wurden mit jeweils 4g dieser Vernetzerlösung beschichtet (entsprechend einer Citronensäurekonzentration von 0,47 % bez. CMC) und für 2 Stunden bei 80°C getrocknet. Die Oberflächenvernetzung wurde durch einen nachfolgenden Temperschnitt für den angegebenen Zeitraum auf 120°C abgeschlossen. Die Temperzeit wurde dabei so gewählt, dass ein ausgewogenes Verhältnis von Retention zu Absorption gegen Druck resultiert. Die so hergestellten Superabsorber wiesen folgende Kenndaten auf:

Nr.	Vorprodukt	Temperung [min]	TB [g/g]	AAP _{0,3} [g/g]	AAP _{0,7} [g/g]
	aus Beispiel				
2.1	1.1	30	24,0	21,6	14,4
2.2	1.2	50	21,0	20,5	16,1
2.3	1.3	30	19,4	20,9	16,8
2.4	1.4	30	20,4	21,8	17,2

Beispiel 3

Es wurden verschiedene Vernetzerlösungen durch Zugabe von Aceton zu einer wässrigen Lösung von Aluminiumsulfat-18-Hydrat in E-Wasser hergestellt:

A: 13 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ / 100 g E-Wasser / 36,7 g Aceton

B: 18 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ / 100 g E-Wasser / 36,1 g Aceton

Je 10 g der Vorprodukte aus Beispiel 1 wurden mit je 4 g der so hergestellten Vernetzerlösungen beschichtet, indem das pulverförmige Vorprodukt vorgelegt wurde und unter Rühren die Vernetzerlösung zugetropft wurde. Das beschichtete Produkt wurde bei 80°C für 2 Stunden getrocknet und die getrockneten Produkte hinsichtlich ihrer Retentions- und AAP-Werte untersucht:

5	Nr.	Vorprodukt	Vernetzer-	%Al ³⁺ /	TB	AAP _{0,3}	AAP _{0,7}
		aus Beispiel	Lösung	CMC	[g/g]	[g/g]	[g/g]
	3.1	1.1	B	0,38	24,1	18,9	13,6
	3.2	1.2	A	0,28	22,6	20,5	16,1
	3.3	1.3	B	0,38	18,3	17,9	14,8
	3.4	1.6	B	0,38	22,8	18,6	14,1

10

Vergleichsbeispiel 1

20 g Carboxymethylcellulose (Cekol[®] 50.000, Neutralisationsgrad 98,6%), wurden ohne vorherige Quellung mit 8g einer Lösung von 40g Al₂(SO₄)₃*18 H₂O in 100g E-Wasser und 21,6 g Aceton (0,8 % Al³⁺ bez. CMC) wie in Beispiel 3) beschichtet und für 2 Stunden bei 80°C getrocknet. Anschließend wurden die Absorptionskenndaten bestimmt:

15

Proben-Nr. V 1.1: TB = 21,1 g/g AAP_{0,7} = 10,9 g/g

Im Gegensatz zu der erfindungsgemäß vorbehandelten und nachvernetzten Probe Nr. 3.2, musste im Vergleichsbeispiel 1) eine deutlich höhere Vernetzermenge (0,8 % Al³⁺ bez. CMC statt 0,28 %) eingesetzt werden, obwohl beide Proben auf dem identischen Ausgangsmaterial basieren. Die Absorption gegen Druck (0,7 psi) der erfindungsgemäßen Probe Nr. 3.2 ist mit 16,1 g/g signifikant höher als bei der Vergleichsprobe-Nr. V 1.1. Durch die Vorbehandlung wird die Oberfläche der erfindungsgemäßen Absorber derart modifiziert, dass eine effektivere Verteilung und Wirkung des Nachvernetzungsmittels und ein signifikant verbessertes Absorptionsvermögen gegen Druck resultiert.

25

Beispiel 4

Carboxymethylcellulose (Finnfix® 50.000) wurde, wie in Beispiel 1) beschrieben vorgequollen und getrocknet. 50 g des so hergestellten unvernetzten Vorproduktes wurden in einen Plastikbecher eingewogen und mit einem Haushaltsmixer gerührt. Innerhalb von 10 Sekunden wurden 3g einer Lösung, bestehend aus 3,33g Citronensäure Monohydrat und 17,5g Polyethylenglycol (1500 g/mol) in 29,2g E-Wasser, auf das pulverförmige Vorprodukt aufgegeben und für weitere 100 Sekunden nachgerührt. Der beschichtete Absorber wurde für 45 Minuten bei 120°C vernetzt und zeigte folgende Kenndaten:

10 Proben-Nr. 4.1: TB = 22,2 g/g AAP_{0,7} = 13,3 g/g

Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 4) verfahren, nur das für die Beschichtung 3,0 g einer Lösung, zusammengesetzt aus 5,5 g Polyacrylsäure (M_w 1500g/mol) und 0,39 g Natriumhydroxid in 10,0 g E-Wasser verwendet wurden:

Proben-Nr. 5.1: TB = 23,2 g/g AAP_{0,7} = 13,0 g/g

Beispiel 6

Carboxymethylcellulose (Finnfix® 50.000) wurde mit den angegebenen Mengen Guarkernmehl vermischt. Die Pulvermischung wurde wie in Beispiel 1) beschrieben vorgequollen und getrocknet. Jeweils 10 g der getrockneten pulverförmigen Vorprodukte werden, mit 4g einer Lösung von 0,85 g Citronensäure Monohydrat in 99,15 g 2-Propanol beschichtet und für 2 Stunden für 80°C getrocknet. Die Vernetzungsreaktion wurde dann für 30 Minuten bei 120°C vervollständigt.

25

Probe	Gew. %	TB	AAP _{0,3}	AAP _{0,7}
Nr.	Guarkernmehl	[g/g]	[g/g]	[g/g]
6.1	5	22,4	19,1	12,7
6.2	10	22,5	17,5	13,1
5 6.3	20	16,2	16,5	12,8

Beispiel 7

In einem Ansatzkessel wurden 600 g Carboxymethylcellulose (Cekol[®] 50.000, Neutralisationsgrad 98,6%) in eine Mischung aus 1460 g 2-Propanol und 940 g E-Wasser suspendiert und für 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. In einem zweiten Ansatzkessel wurden 5000 g E-Wasser vorgelegt und mit 2,5 g 10%iger Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Der Filterkuchen wurde unter starkem Rühren in den zweiten Ansatzkessel eingetragen und das gebildete Hydrogel nach 1 Stunde in einem Fleischwolf mit Lochscheibe zerkleinert. Das zerkleinerte Hydrogel wurde in zwei Hälften geteilt und auf Drahtsieben bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet. Die getrockneten Hydrogele wurden grob zerkleinert, mit einer Retschmühle gemahlen und auf eine Korngröße von 150 bis 850µm abgesiebt. Von den abgesiebten, pulverförmigen Absorber wurde die Retention bestimmt.

20

In einem weiteren Versuchsdurchgang wurde der pH-Wert im Ansatzkessel mit 11,5 g 10%iger Natronlauge auf pH 11,3 eingestellt. Die daraus resultierenden Produkte wurden gemäß Beispiel 2 mit der Vernetzungslösung auf Basis von Citronensäure beschichtet und für 50 Minuten bei 120°C nachvernetzt.

25

Vorprodukt				Nachvernetztes Produkt	
Probe	pH	Trocknung	TB	TB	AAP _{0,3} AAP _{0,7}
Nr.		[°C/h]	[g/g]	[g/g]	[g/g]
7.1	9	80/12	45,2		
5 7.2	9	150/2,25	10,6		
7.3	11	80/12	45,2	21,0	20,5 16,1
7.4	11	150/2,25	55,6	28,2	20,5 16,0

Das Beispiel zeigt den Einfluss von Trocknungstemperatur und pH-Wert auf die interne Vernetzung sowie die Oberflächenverhornung der CMC. Probe 7.2 ist bei hohen Trocknungstemperaturen von 150°C intern vernetzt und zeigt niedrige Retention. Bei Absenkung der Trocknungstemperatur (Probe 7.1) bleibt die interne Vernetzung aus. Durch Anheben des pH-Wertes kann die interne Vernetzung bei hohen Temperaturen verhindert werden wie Probe 7.4 zeigt. Der Vergleich von Probe 7.3 mit 7.4 demonstriert den Einfluss der hohen Temperatur auf die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Absorberharze. Es wird angenommen, dass im Verlauf der Trocknung bei hohen Temperaturen eine Verhornung der Oberfläche eintritt, die zu vergleichbaren Absorptionsleistungen gegen Druck bei signifikant höherem Retentionsniveau führt.

20

Um die interne Vernetzung zu unterbinden, wurde im weiteren, sofern nicht anders beschrieben, der pH-Wert des Quellmediums für die Vorbehandlung derart angepasst, dass bei Trocknungstemperaturen von 150°C eine Vorproduktretention von mindestens 40 g/g erzielt wurde die auch bei Temperung des trockenen Vorproduktes für 60 Minuten bei 120°C nicht unter 40 g/g abfiel.

25

Beispiel 8

In einem Ansatzkessel wird demineralisiertes Wasser vorgelegt und mit unterschiedlichen Mengen 2-Propanol vermischt. Der pH-Wert des Lösungsmittels

wird mit 4,7 g 10%iger NaOH pro 1000 ml auf pH 11,7 eingestellt und unter kräftigem Rühren wird Carboxymethylcellulose (Cekol® 100.000, Neutralisationsgrad 98,6%) zugegeben, so dass die Endkonzentration der Carboxymethylcellulose bezogen auf den gesamten Ansatz zwischen 8 und 20 Gew. % liegt. Nach 1 Stunde Quellzeit wurde das gequollene Hydrogel einem Fleischwolf mit Lochscheibe zugeführt und zerkleinert. Das zerkleinerte Hydrogel wurde in einem Umluftschrank bei 150°C für 2,5 Stunden getrocknet. Das getrocknete Hydrogel wurde grob zerkleinert und mit einer Retschmühle gemahlen. Nach Absiebung der Kornfraktion von 150 bis 850µm wurden jeweils 50g des pulverförmigen Vorproduktes in einer Plastikschiene vorgelegt, mit einem Mixer gerührt und innerhalb von 10 Sekunden 4,0g einer 50%igen Aluminiumsulfat $\times 14\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in E-Wasser, entsprechend 0,36% Al^{3+} bezogen auf CMC aufgesprüht. Das beschichtete Pulver wurde für weitere 110 Sekunden gerührt und anschließend bei 150°C für 10 Minuten getrocknet. Anschließend wurden die Absorptionskennzahlen der getrockneten, oberflächenvernetzten Absorber bestimmt.

	Probe	2-Propanol	CMC	TB	AAP _{0,3}	AAP _{0,7}	Schütt-
	Nr.	im Lösemittel	im Ansatz				dichte
		[Gew. %]	[Gew. %]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/dm ³]
20	8.1	19,8	8	28,2	20,5	16,0	450
	8.2	13,8	12	23,2	17,5	13,5	490
	8.3	7,1	16	27,3	16,7	13,2	550
	8.4	5	20	28,5	16,4	13,4	570
	8.5	3	20	28,8	16,0	13,2	590
25	8.6	1	20	28,8	16,0	12,8	610
	8.7	0	20	27,7	14,4	12,5	650

Beispiel 8 zeigt, dass schon weniger als 5 % Isopropanol im Quellmedium die Schüttdichte der erfindungsgemäßen Absorber reduzieren und Absorption gegen

Druck deutlich verbessern. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die rasche Verdampfung des Lösungsmittels bei der Trocknung der Vorprodukte eine zunehmend porösere Kornstruktur zur Folge hat, die sich vor allem positiv auf die Absorption gegen Druck auswirkt.

5

Beispiel 9

4800 g E-Wasser werden in einem Ansatzkessel vorgelegt und mit Natriumhydroxid versetzt (je 1000 ml Wasser enthalten 4,7 g 10%ige Natronlauge) bis der pH-Wert 12 beträgt. Unter Rühren werden 1200 g Carboxymethylcellulose (Cekol ®
10 100.000, Neutralisationsgrad 98,6%, NaCl-Gehalt 0,74 Gew.-%) zugegeben wobei ein festes Hydrogel gebildet wird. Nach 2 Stunden Quellzeit wurde das Hydrogel in einen Wolf mit Lochscheibe überführt und zerkleinert. Das zerkleinerte Hydrogel wurde 2 Stunden bei 150°C getrocknet, grob zerkleinert und mit einer Retschmühle gemahlen. Die Kornfraktion von 150 bis 850 µm wurde abge-
15 siebt und die Vorproduktkenndaten bestimmt:

Proben-Nr. 9.1: TB = 54,8 g/g AAP_{0,3} = 8,6 g/g AAP_{0,7} = 8,3 g/g

50 g des abgeseihten Vorproduktes Nr. 9.1 wurden vorgelegt, unter Rühren mit 6 g einer 50 %igen Lösung von Al₂(SO₄)₃×14 H₂O in E-Wasser beschichtet (0,54 %
20 Al³⁺ bez. auf CMC) und für 10 Minuten bei 150°C getrocknet:

Proben-Nr. 9.2: TB = 27,7g/g AAP_{0,3} = 14,4g/g AAP_{0,7} = 12,5g/g

50 g des abgeseihten Vorproduktes Nr. 9.1 wurden vorgelegt, unter Rühren mit 8 g einer Lösung von 16,67 g Citronensäure-Monohydrat und 8,33g Natriumhypophosphit in 25 g einer 37,5%igen Lösung von Polyethylenglykol 1500 in E-
25 Wasser (5,1 % Citronensäure, 2,6 % Na-Hypophosphit, 3 % PEG bezogen auf CMC) beschichtet und für 20 Minuten bei 150°C nachvernetzt.

Proben-Nr. 9.3: TB = 23,0 g/g AAP_{0,3} = 14,3 g/g AAP_{0,7} = 11,6 g/g

- 50 g des abgeseihten Vorproduktes Nr. 9.1 wurden vorgelegt, unter Rühren mit 7 g einer Lösung, zusammengesetzt aus 67 Gew. % einer 50 %igen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung in E-Wasser und 33 Gew. % einer 40%igen Citronensäure-Monohydratlösung in E-Wasser (0,43 % Al^{3+} und 1,7% Citronensäure bez. auf CMC) beschichtet, und für 20 Minuten bei 140°C nachvernetzt:

Proben-Nr. 9.4: TB = 26,3g/g AAP_{0,3} = 14,3g/g AAP_{0,7} = 12,1g/g

Beispiel 10

- 10 Jeweils 0,5 g der vorgequollenen, unvernetzten Carboxymethylcellulose Nr. 9.1 sowie der unterschiedlich oberflächenvernetzten Absorber Nr. 9.2 und 9.3 wurden in 100 ml einer 0,9%igen NaCl-Lösung überführt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Anteile an Extrahierbarem mittels GPC-Chromatographie bestimmt. Der unbehandelte Rohstoff zeigt bei dieser A-
- 15 nalyse eine Löslichkeit von größer 80%.

Proben-Nr.	9.1	9.2	9.3
Extrahierbare Anteile (%)	42	30	21

- 20 Schon die erfindungsgemäße Vorbehandlung bewirkt deutlich reduzierte Löslichkeit des Vorproduktes im Vergleich zum verwendeten Rohstoff. Durch die nachfolgende Oberflächenvernetzung wird die Löslichkeit nochmals gesenkt.

Beispiel 11

- 25 A: Eine pulverförmige Carboxymethylcellulose (Cekol® 100.000, Neutralisationsgrad 98,6%) wurde mit Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten in einem Doppelschneckenextruder coextrudiert. Der Gesamtdurchsatz betrug 56 kg/Stunde

und der Anteil Carboxymethylcellulose im Hydrogel betrug 20-25 Gew. %. Die pH-Regulierung des wässrigen Lösungsmittels erfolgte durch Zugabe von Natriumhydroxid. Die Extruderwellen wurden mit zusätzlichen Knetelementen ausgerüstet, um die Homogenität des Hydrogels zu verbessern. Das gebildete Hydrogel wurde durch eine Lochscheibe gepresst, die erhaltenen Gelstränge bei 150°C getrocknet und anschließend gemahlen und auf 150-850 µm abgesiebt. Das gesiebte, pulverförmige Vorprodukt wurde hinsichtlich seiner Retention analysiert:

10	Proben-	pH-Wert	TB
	<u>Nr.</u>	<u>des Quellmediums</u>	<u>[g/g]</u>
	11.1	7	42,9
	11.2	8	41,8
	11.3	9	41,0
	<u>11.4</u>	<u>10</u>	<u>41,1</u>

15

B: Es wurde wie unter A verfahren, jedoch ohne die Verwendung von Knetelementen bei einem Gesamtdurchsatz von 99 kg Hydrogel pro Stunde. Die Homogenität des Gels war sichtbar geringer als bei A. Vereinzelt enthielten die Gelstränge trockene Partikel.

20

	Proben-	pH-Wert des	TB
	<u>Nr.</u>	<u>Quellmediums</u>	<u>[g/g]</u>
	11.5	7	43,1
	11.6	8	45,2
25	11.7	9	42,7
	<u>11.8</u>	<u>10</u>	<u>41,6</u>

C: Es wurde wie unter B verfahren, jedoch wurde bei einem Gesamtdurchsatz von 97-102 kg Hydrogel pro Stunde der Carboxymethylcelluloseanteil im Hydrogel zwischen 20 und 45 Gew. % variiert. Der pH-Wert des Quellmediums wurde in allen Fällen mit Natriumhydroxid auf pH 7,5 eingestellt:

5

Proben-Nr.	Anteil CMC im Hydrogel [Gew.-%]	TB [g/g]
11.9	23	44,5
11.10	29	41,7
10 11.11	35	43,1
11.12	40	45,2
11.13	45	42,4

Jeweils 50 g der pulverförmigen Vorprodukte aus A, B und C wurden in einem Mischreaktor vorgelegt. Unter Rühren wurde die Oberfläche der Vorprodukte mit jeweils 5 g einer 50%igen Aluminiumsulfat-14-Hydrat-Lösung beschichtet. Die beschichteten Produkte wurden jeweils bei 120°C für 20 Minuten getrocknet und bezüglich ihrer Retentionswerte und ihrer Absorption gegen Druck analysiert:

Proben-Nr.	Vorprodukt-Nr.	TB [g/g]	AAP _{0,3} [g/g]	AAP _{0,7} [g/g]
11.14	11.1	25,4	16,0	12,6
11.15	11.4	30,2	15,1	11,9
11.16	11.5	27,0	15,9	12,7
25 11.17	11.6	31,4	15,9	12,6
11.18	11.7	29,4	15,3	11,6
11.19	11.11	34,4	15,9	12,9

Die Ergebnisse belegen, dass die erfindungsgemäßen Absorber nach kontinuierlichen Verfahren in großem Maße zugänglich sind, wobei der Extrusionsprozess keinerlei Einschränkungen erkennen lässt. Selbst weniger homogene Gelstränge, die z.B. bei Extrusion mit hohem Durchsatz und geringem Wasseranteil ohne die Verwendung von Knetelementen resultieren, führen zu keiner Beeinträchtigung in den Absorptionseigenschaften der erfindungsgemäßen Absorberharze. Weiterhin verdeutlicht Beispiel 11 den gemeinsamen Einfluss des pH-Wertes und der Mischtechnologie auf die interne Vernetzung. Wird, wie hier, ein Mischprozess verwendet, bei dem das Quellmedium dem trockenen Rohstoff kontinuierlich zugeführt wird und zu keinem Zeitpunkt im Überschuss vorliegt, werden schon bei pH = 7 Vorprodukte erhalten, die bei der Trocknung nicht intern vernetzen. Es wird angenommen, dass ein Zusammenhang zwischen dem Solubilisierungsgrad des Rohstoffes und der Reaktivität in Bezug auf die interne Vernetzung besteht. In den vorherigen Beispielen 1 bis 10 wurde das Quellmedium vorgelegt, d. h. die Polysaccharide lagen zu Beginn der Quellung in größerer Verdünnung vor und konnten eine reaktivere Vorzugskonformation einnehmen. Durch Anheben des pH-Wertes wurden die freien Säurefunktionalitäten neutralisiert und damit der internen Vernetzung entgegengewirkt.

20

Vergleichsbeispiel 2

Hier wird in Anlehnung an die US 5,470,964 bzw. US 5,550,189 gearbeitet. In einem Reaktionsgefäß wurden jeweils 200g einer wässrigen Aluminiumsulfatlösung vorgelegt wobei die Konzentration des Aluminiumsulfates $\times 14 \text{ H}_2\text{O}$ im Bereich von 0,25 bis 0,75 Gew. % bezogen auf die Lösung variiert wurde. In die Lösungen wurde unter kräftigem Rühren jeweils 50 g Carboxymethylcellulose (Cekol[®] 100.000, Neutralisationsgrad 98,6%) eingetragen. Die Lösung ging sehr schnell in den Gelzustand über, so dass gegen Ende der Zugabe eine homogene Mischung nicht mehr möglich war. Das gequollene Hydrogel wurde für 5 Stunden

bei 80°C getrocknet, grob zerkleinert und nach Mahlen mit einer Retschmühle auf 150 bis 850µm abgesiebt. Für die gesiebten Kornfraktionen wurden folgende Kenndaten bestimmt:

5	Proben-	[mg] $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{ H}_2\text{O}$ /	$[\text{Al}^{3+}]^*$ /	TB	AAP _{0,3}	AAP _{0,7}
	Nr.	bezogen [g] CMC	CMC	[g/g]	[g/g]	[g/g]
	V2.1	10	0,09	32,8	12,3	9,9
	V2.2	15	0,14	27,9	13,5	10,7
	V2.3	20	0,18	23,7	14,1	11,7
10	V2.4	40	0,36	16,3	14,4	12,4
	V2.5	70	0,63	15,3	14,0	12,0
	V2.6#	15	0,14	12,3	12,5	10,2

V2.6#: Trocknung für 30 Minuten bei 150°C

[*]: Angabe in Gew. %

15

Das Vergleichsbeispiel 2 zeigt, dass die Oberflächenvernetzung mit großen Mengen Lösungsmittel, nicht zu dem Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Absorberharze führt. Absorptionen gegen einen Druck (0,3 psi) von ≥ 14 g/g sind nur bei Retentionen von weniger als 25 g/g zu erzielen. Retentionswerte ≥ 25 g/g sind
 20 nur bei geringem AAP_{0,7} von weniger als 11 g/g zu realisieren. Höhere Trocknungstemperaturen führen bei Probe Nr. V2.6 zu einer starken Vernetzung und deutlich verschlechterten Absorptionseigenschaften. Der erfindungsgemäße Absorber Nr. 9.2, basierend auf dem gleichen Rohstoff, zeigt dagegen bei einer Retention von 27,7 g/g auch hohe Absorption gegen Druck (14,4 g/g [0,3 psi] bzw.
 25 12,5 g/g [0,7 psi].

Vergleichsbeispiel 3

Hier wird in Anlehnung an die EP 538 904 B1 bzw. die US 5,247,964 die unter sauren pH-Bedingungen sich einstellende interne Vernetzung der CMC nachgestellt. Carboxymethylcellulose (Cekol[®] 100000, Neutralisationsgrad 98,6%) wird wie in Beispiel 11) beschrieben coextrudiert. Der pH-Wert des Quellmediums wurde dabei mit Schwefelsäure auf pH 6 eingestellt. Der Feststoffanteil im Hydrogel betrug 23-25 Gew. % bei unterschiedlichem Gesamtdurchsatz. Das gequollene Hydrogel wurde für 60 Minuten bei 150°C getrocknet, wobei die Polymerpartikel wegen des sauren pH-Wertes des Quellmediums intern vernetzten.

Die getrockneten Polymerpartikel wurden gemahlen, auf 150-850 µm abgesiebt und hinsichtlich ihrer Absorptionskenndaten analysiert:

Proben- Nr.	Hydrogel- Gesamtdurchsatz [kg/h]	TB [g/g]	AAP _{0,3} [g/g]	AAP _{0,7} [g/g]
V3.1	56	25,1	11,6	8,2
V3.2	99	28,2	14,3	8,9

Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass die bei sauren pH-Werten extrudierten Vorprodukte nach der Trocknung aufgrund der internen Vernetzung nur Retentionswerte von weniger als 30 g/g aufweisen. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Absorberharzen zeigen die intern vernetzten Produkte kein verbessertes Absorptionsvermögen gegen Druck (AAP_{0,7}).

Beispiel 12

1200g Carboxymethylcellulose (Finnfix[®] 50.000) wurden wie in Beispiel 9) beschrieben vorgequollen, getrocknet, gemahlen und auf 150-850µm gesiebt. Jeweils 50 g des gesiebten Vorproduktes wurden unter Rühren mit einer 50 %igen Lösung von Al₂(SO₄)₃×14 H₂O in E-Wasser beschichtet und für 20 Minuten bei

120°C getrocknet. Die oberflächlich beschichteten Absorber wurden hinsichtlich ihres Surface Crosslinking Index analysiert:

Proben- g 50%ige Al ₂ (SO ₄) ₃ ×14H ₂ O-Lsg./		C _{SAP}	C _F	SCI
5	Nr. 50g Vorprodukt	[Al ³⁺]*	[Al ³⁺]*	
	12.1 4,00	0,36	0,78	42
	12.2 5,00	0,45	0,90	45
	12.3 7,00	0,64	1,20	56

[]*:Angaben in Gew.-%

10

Vergleichsbeispiel 4

Die in Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Absorber wurden hinsichtlich ihres Surface Crosslinking Index analysiert:

15	Proben-	C_{SAP}	C_{F}	SCI
	Nr.	$[\text{Al}^{3+}]$	$[\text{Al}^{3+}]$	
	V4.1	0,14	0,26	12
	V4.2	0,18	0,36	18
	V4.3	0,36	0,71	35
	V4.4	0,64	0,99	35

20 []*:Angaben in Gew.-%

Beispiel 13

Die Absorption gegen Druck des pulverförmigen Absorberharzes Probe Nr. 11.17 (Beispiel 11) wurde mit dem Fluff-Absorber-Combination-Test im Vergleich zu einem synthetischem Superabsorber (Produkt Z1030, synthetisches, vor- und nachvernetztes Polyacrylsäurepolymer mit Neutralisationsgrad = 70 %, Kenndaten: $\text{AAP}_{0,3}=31,6$ g/g und $\text{AAP}_{0,7}=24,4$ g/g, Fa. Stockhausen GmbH & Co. KG)

untersucht. Aus der Absorptionskurve wurden in Abhängigkeit von der Konzentration an Superabsorber (SAP) folgende Kenndaten bestimmt:

Probe	Kenngröße	FACT bei 0,3 psi			FACT bei 0,7 psi		
		SAP-Konz. im Pad			SAP-Konz. im Pad		
		10%	31%	50%	10%	31%	50%
11.17	Abs _{max} [g/g]	20,0	29,7	42,3	15,0	23,0	29,0
	t _{max} [min]	16	27	84	16	25	47
	t _{50%} [min]	1	3	9	1	2	7
Z1030	Abs _{max} [g/g]	21,8	39,7	68,5	17,4	32,8	53,5
	t _{max} [min]	20	29	48	19	36	69
	t _{50%} [min]	2	4	9	2	6	12

- 5 Beispiel 13 zeigt, dass sich das Absorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Absorberharze durch Kombination mit einem Matrixmaterial relativ zu einem synthetischen Polyacrylatabsorber signifikant verbessert. Während Probe Nr. 11.17 weniger als 50% des Absorptionsvermögens gegen Druck (0,3 oder 0,7psi) eines Z1030 besitzt, steigert sich dieser Prozentwert bei 50% SAP im Fluff / SAP-
- 10 Gemisch auf $\geq 55\%$ bis hin zu $\geq 86\%$ bei 10% SAP im Fluff / SAP -Gemisch.

Beispiel 14

Das oberflächlich vernetzte pulverförmige Absorberharz Probe Nr. 11.15 aus Beispiel 11 wurde mit unterschiedlichen Cellulose-Fluffmengen zu einem Airlaid-

Composite-Artikel verarbeitet. Zu Vergleichszwecken wurde ein synthetischer Polyacrylat-Superabsorber (Z 1030, Stockhausen) unter identischen Bedingungen zu einem Composite-Artikel verarbeitet. Die Composites wurden hinsichtlich ihres Retentionsverhaltens und der Flüssigkeitsabsorption gegen einen Druck von

5 20- bzw. 50g/cm² charakterisiert:

Airlaid Composites							
Fluffan- teil im Compo- site	SAP (Typ)	Retention		LAUL20 (0,3psi)		LAUL50 (0,7psi)	
		Absolut [g/m ²]	Relativ*	Absolut [g/m ²]	Relativ*	Absolut [g/m ²]	Relativ*
50%	11.15	6821	86,6	7784	65,0	6337	67,0
	Z 1030	7878	-	11963	-	9452	-
70%	11.15	3566	82,1	5284	68,9	4314	72,2
	Z 1030	4345	-	7673	-	5974	-
90%	11.15	1219	86,7	3210	81,7	2568	80,2
	Z 1030	1406	-	3928	-	3199	-
Kenndaten der reinen, pulverförmigen Superabsorberharze							
ohne Fluff	SAP (Typ)	Retention		AAP _{0,3}		AAP _{0,7}	
		Absolut [g/g]	Relativ*	Absolut [g/g]	Relativ*	Absolut [g/g]	Relativ*
-	11.15	30,2	97,4	15,1	47,8	11,9	48,7
	Z 1030	31,0	-	31,6	-	24,4	-

*: Produkt Z1030 = 100

Beispiel 14 zeigt die Performanceverbesserung der erfindungsgemäßen Absorber
 5 relativ zu synthetischen Superabsorbern in Airlaidcomposites. Durch die homoge-

nere Mischung des Matrixmaterials mit dem Absorber wirkt sich diese relative Leistungssteigerung gerade bei hohen Absorbergehalten in der Matrix noch deutlicher aus als in Beispiel 13.

5 Beispiel 15

Zur Charakterisierung der Alterungsstabilität wurden die biologisch abbaubaren Superabsorberharze für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur und einer durchschnittlichen Luftfeuchtigkeit von mehr als 50 % gelagert und anschließend die Retention und die Absorption gegen Druck gemessen.

10

Kenndaten nach der Synthese				Kenndaten nach Lagerung			
Proben	TB	AAP _{0,3}	AAP _{0,7}	Alter in	TB	AAP _{0,3}	AAP _{0,7}
Nr.	[g/g]	[g/g]	[g/g]	Tagen	[g/g]	[g/g]	[g/g]
2.3	19,4	20,9	16,8	513	19,2	19,4	15,4
15 2.4	20,4	21,8	17,2	384	20,5	22,0	15,8
8.1	28,2	20,5	16,0	222	32,6	19,0	14,1
9.2	27,7	14,4	12,5	225	25,5	14,1	11,4

Vergleichsbeispiel 5

- 20 In Anlehnung an die Lehre der EP 538 904 bzw. US 5,247,072 wurden in einem Ansatzkessel 1980 g E-Wasser vorgelegt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Unter Rühren wurden 20 g Carboxymethylcellulose (Blanose® 7HOF, Aqualon) zugegeben. Die 2 %ige Lösung wurde für 20 Stunden bei 80°C getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde gemahlen, auf eine Korngröße von 150-850
- 25 µm abgesiebt und für weitere 120 Minuten bei 150°C getempert. Von dem Produkt wurden die Absorptionskenndaten direkt nach der Synthese sowie nach Lagerung bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von mehr als 50 % bestimmt:

Proben Nr. V5.1

	Nach der Synthese:	TB = 23,6 g/g	AAP _{0,3} = 20,4 g/g
	Nach 10 Tagen:	TB = 23,9 g/g	AAP _{0,3} = 15,1 g/g
5	Nach 100 Tagen	TB = 26,3 g/g	AAP _{0,3} = 7,4 g/g
	Nach 200 Tagen:	TB = 29,2 g/g	AAP _{0,3} = 7,2 g/g

- Vergleichsbeispiel 5 zeigt, dass ausgehend von verdünnten CMC-Lösungen durch Trocknung und interne Vernetzung hohe AAP_{0,3}-Werte direkt nach der Synthese zugänglich sind. Die Produkte sind jedoch im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Superabsorbern nicht alterungsstabil und daher schon nach kurzer Zeit nicht mehr als Superabsorber in kommerziellen Produkten verwendbar.

Beispiel 16

- 15 Als Kenngröße für die mechanische Stabilität wurde die Kornverteilung der pulverförmigen Superabsorber vor und nach der Belastung in der Kugelmühle bestimmt. Die Angaben in der folgenden Tabelle beziehen sich auf den Gew. %-Anteil der einzelnen Kornfraktionen:

20	Proben-Nr.	Kornfraktion ohne mech. Belastung			Kornfraktion nach mech. Belastung		
		150-300µm	300-600µm	600-850µm	150-300µm	300-600µm	600-850µm
	8.1	12,85	3,6	16,0	55,6	27,4	1,0
25	11.15	19,65	3,7	21,6	51,9	25,7	0,8

11.17	23,352,2	24,5	23,5	52,6	22,5	1,3
11.19	11,061,6	27,4	24,6	50,7	23,4	1,3

Das Beispiel demonstriert, dass die erfindungsgemäßen Superabsorber mechanisch sehr stabil sind und auch nach einer mechanischen Belastung, wie sie z.B. bei der Produktförderung auftritt, eine ähnliche Kornverteilung und nur sehr geringe Feinkornanteile <150 µm aufweist. Dadurch werden gleichbleibende Produkteigenschaften auch nach Förder- und Dosierprozessen gewährleistet.

10 Vergleichsbeispiel 6

Hier wird aus der US 4,043,952 das Beispiel 20 unter Verwendung der Carboxymethylcellulose Blanose H nachgestellt. Die CMC wurde dabei in methanolischer Suspension mit 0,64 mÄqu. Al-Kation pro Gramm CMC umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wies die folgenden Kenndaten auf:

15 Retention: 28,9 g/g, AAP(0.3 psi): 9,2 g/g, AAP(0.7 psi): 7,4 g/g

Das Vergleichsbeispiel macht deutlich, dass die nach der US 4,043,952 in inerten Lösemitteln hergestellten, an der Oberfläche mit polyvalenten Kationen behandelten CMC-Produkte sehr niedrige Absorptionseigenschaften unter Druck aufweisen.

Vergleichsbeispiel 7

Hier wird das Beispiel 1 der US 5,811,531 nachgestellt, wobei Xanthan Gum mit einer geringen Menge wässrig-methanolischer Ethylenglykoldiglycidylether-Lösung vermischt und bei 140°C erhitzt wird. Es ergibt sich ein Produkt mit folgenden Eigenschaften:

Retention: 29,3 g/g, AAP(0.3 psi): 7,9 g/g, AAP(0.7 psi): 5,7 g/g

Auch hier zeigt es sich, dass durch das in der US 5,811,531 beschriebene Verfahren Produkte mit schlechten Absorptionswerten unter Druck entstehen.

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Polymere bei einem sehr hohen
5 Retentionsvermögen ein signifikant verbessertes Aufnahmevermögen für Wasser
und wässrige Flüssigkeiten entgegen einem äußeren Druck aufweisen. Sie weisen
neben einer hohen Langzeitlagerstabilität auch eine gute biologische Abbaubar-
keit unter Kompostbedingungen auf. Gezeigt wurde auch, dass sich nur durch das
erfindungsgemäße Verfahren, bestehend aus der Herstellung eines Hydrogels
10 gefolgt von der Trocknung unter Bedingungen, die zu einer Verhornung, aber
nicht zu einer internen Vernetzung führen und die anschließende Oberflächenver-
netzung in geringer Schichtdicke die einzigartige Eigenschaftskombination aus
hohem Retentionsvermögen, hohem Absorptionsvermögen gegen einen äußeren
Druck, Lagerstabilität und biologischer Abbaubarkeit erreichen lässt. Weiterhin
15 zeigen insbesondere die Beispiele 19) und 20), dass die erfindungsgemäßen Po-
lymere in einer absorbierenden Konstruktion für die Aufnahme von Körperflüs-
sigkeiten durch die Kombination mit einem Matrixmaterial wie z.B. Cellulose-
Fluff eine signifikant höhere Aufnahme von Flüssigkeiten auch bei hohen Absor-
berharzkonzentrationen in der Konstruktion, vor allem gegen einen äußeren
20 Druck, relativ zu einem synthetischen Absorberharz entwickeln. Die Oberflä-
chenvernetzung eines nicht vorgequollenen Produktes führt nicht zu einer ver-
gleichbaren Verbesserung des Absorptionsvermögens gegen Druck (Vergleichs-
beispiel 1, 6 und 7). Auch die interne Vernetzung ausgehend von einem Hydrogel
oder einer verdünnten Lösung führt nicht zu dem gewünschten Eigenschaftsprofil
25 (Vergleichsbeispiel 3 und 5). Die Oberflächenvernetzung mit größerer Schichtdi-
cke führt nicht annähernd zu Superabsorbern, die mit den beschriebenen Produk-
ten vergleichbar sind. (Vergleichsbeispiel 2). Vielmehr zeigen die Produkte nur
bei deutlich geringerem Retentionsvermögen ein gewisses Absorptionsvermögen
gegen Druck. Darüber hinaus treten bei der Oberflächenvernetzung der Polymere
30 mit großer Schichtdicke erhebliche Probleme bezüglich der Durchführbarkeit der

Verfahren auf (völliges Verklumpen des Materials und große Inhomogenitäten innerhalb der Mischung).

Patentansprüche

1. Pulverförmiges, an der Oberfläche nachvernetztes Wasser, wässrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymerisat, erhältlich durch
5 eine Oberflächenvernetzung mindestens eines teilneutralisierten, Carboxylgruppen enthaltenden Polysaccharids, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarboxypolysaccharid vor der Oberflächenvernetzung in unvernetzter Form wässrig vorgequollenen und wieder getrocknet wird.
- 10 2. Polymerisatpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarboxypolysaccharid von Stärke und/oder Cellulose und/oder Polygalaktomannan abgeleitet ist, wobei Cellulose bevorzugt wird.
- 15 3. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Carboxylgruppen des Polycarboxypolysaccharids zu mindestens 80 %, vorzugsweise zu mindestens 90 % und besonders bevorzugt zu 100 % neutralisiert sind.
- 20 4. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Carboxylgruppen an das Polysaccharid zumindest teilweise in Form von Carboxyalkylgruppen, vorzugsweise Carboxymethylgruppen gebunden sind.
- 25 5. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid einen durchschnittlichen Carboxylgruppen-Substitutionsgrad von 0,3 bis 1,5 aufweist.

6. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das unvernetzte Polycarboxypolysaccharid durch eine Lösungsviskosität in 1 %-iger Lösung von mehr als 2000 mPas, bevorzugt von mehr als 5000 mPas, besonders bevorzugt mehr als 7000 mPas charakterisiert ist.
- 5
7. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich carboxylgruppenfreie Polysaccharide vorhanden sind.
8. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarboxypolysaccharid eines oder mehrere wasserlösliche Hilfsmittel aus der Gruppe der Basen, Salze und Treibmittel und / oder eines oder mehrere Antiblockingadditive aus der Gruppe der natürlichen und/oder synthetischen Fasermaterialien, Kieselgele, synthetischen Kieselsäuren und wasserunlöslichen Mineralsalze enthält.
- 10
9. Polymerisatpulver nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel unter Einfluss von Katalysatoren oder Wärme Gas freisetzende Substanzen eingesetzt werden.
- 15
10. Polymerisatpulver nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Hilfsmittel und die Antiblockingadditive jeweils in Mengen von 0,01 - 20 Gew. %, bezogen auf Polycarboxypolysaccharid, enthalten sind.
- 20
11. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Oberflächennachvernetzung ionische und/oder kovalente Vernetzer verwendet werden.
- 25

12. Polymerisatpulver nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die ioni-
schen Oberflächenvernetzer Salze mindestens zweiwertiger Kationen und die
kovalenten Oberflächenvernetzer Säuregruppen enthaltende Substanzen sind.
- 5
13. Polymerisatpulver nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das
mehrwertige Kation aus der Gruppe Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Zn^{2+} ,
 Zr^{4+} , bevorzugt Al^{3+} , Zr^{4+} und Ti^{4+} , besonders bevorzugt Al^{3+} gebildet ist und
die Säuregruppen enthaltenden Substanzen aus niedermolekularen und poly-
meren Polycarbonsäuren, bevorzugt aus Citronensäure, Butantetracarbonsäu-
re und Polyacrylsäure, besonders bevorzugt Citronensäure gebildet werden.
- 10
14. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der
Oberflächenvernetzer in einer Menge von 0,01 - 25 Gew.-%, bezogen auf das
Polycarboxypolysaccharid vorhanden ist.
- 15
15. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der
Oberflächenvernetzer durch Salze von Aluminiumkationen gebildet wird, die
in einer Menge von 0,2 – 1,0 Gew%, bezogen auf das Polycarboxypolysac-
charid eingesetzt werden.
- 20
16. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der
Oberflächenvernetzer durch Citronensäure gebildet wird, die in einer Menge
von 0,2 – 8 Gew.-%, bezogen auf das Polycarboxypolysaccharid eingesetzt
wird.
- 25

17. Polymerisatpulver nach Anspruch 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der kovalente Oberflächennachvernetzer in Gegenwart eines oder mehrerer Vernetzungskatalysatoren, bevorzugt Veresterungskatalysatoren eingesetzt wird.

5

18. Polymerisatpulver nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterungskatalysatoren ausgewählt sind aus der Gruppe Mineralsäuren, Lewis Säuren, Acetylacetonate und Hypophosphite, bevorzugt Schwefelsäure und Hypophosphite.

10

19. Polymerisatpulver nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Gew.-Verhältnis von Oberflächennachvernetzer zu Vernetzungskatalysator 1:0,001 – 1:1, vorzugsweise 1:0,1 – 2:1 beträgt.

15 20. Polymerisatpulver nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Oberflächennachvernetzer in Gegenwart eines oder mehrerer wasserlöslicher hydrophiler Polymere eingesetzt wird.

20 21. Polymerisatpulver nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophile Polymere Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, bevorzugt Polyäthylenglykole verwendet werden.

22. Polymerisatpulver nach den Ansprüchen 1-21, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Retention von größer oder gleich 20 g/g eine Absorption gegen Druck ($AAP_{0,7}$) von mindestens 11 g/g, vorzugsweise mindestens 15 g/g aufweist.

25

23. Polymerisatpulver nach den Ansprüchen 1-21, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Retention von größer oder gleich 25 g/g eine Absorption gegen Druck ($AAP_{0,7}$) von mindestens 11 g/g, vorzugsweise mindestens 15 g/g aufweist.

5

24. Polymerisatpulver nach den Ansprüchen 1-21, dadurch gekennzeichnet, dass es nach einer Alterung von 200 Tagen unter Normalbedingungen mindestens 80% der Absorption gegen Druck ($AAP_{0,7}$) verglichen zum Ausgangswert zeigt.

10

25. Polymerisatpulver nach den Ansprüchen 1-21, dadurch gekennzeichnet, dass es nach mechanischer Belastung durch 6minütiges Rollmahlen weniger als 5 Gew. %, bevorzugt weniger als 2 Gew. % Feinkornanteil mit einer Korngröße unterhalb 150 μm bildet.

15

26. Polymerisatpulver nach den Ansprüchen 1-21, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Oberflächen-Vernetzungs-Index (SCI) von größer 40 aufweist.

27. Verfahren zur Herstellung von absorbierenden Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, durch Vernetzen der Oberfläche eines Polycarboxypolysaccharids mit einem Oberflächenvernetzer, dadurch gekennzeichnet, dass aus einem unvernetzten Polycarboxypolysaccharid mit Wasser ein Hydrogel gebildet wird, das Hydrogel mechanisch zerkleinert und getrocknet wird, eine Zerkleinerung und Klassierung des getrockneten Hydrogels unter Ausbildung eines Polymerpulvers erfolgt und dass die Partikel des Polymerpulvers mit einer Lösung eines Vernetzers beschichtet und anschließend einer Oberflächennachvernetzung unterworfen werden.

20

25

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser in einem kontinuierlichen Mischer durchgeführt wird.
- 5 29. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser in einem diskontinuierlichen Mischer durchgeführt wird.
- 10 30. Verfahren nach Anspruch 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser einen pH-Wert von größer oder gleich 6, bevorzugt größer oder gleich 7 aufweist.
- 15 31. Verfahren nach Anspruch 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser einen pH-Wert von größer oder gleich 10 aufweist.
- 20 32. Verfahren nach Anspruch 27-31, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser 5 bis 65 Gew. %, vorzugsweise 5 bis 55 Gew. % Polycarboxypolysaccharid enthält.
- 25 33. Verfahren nach Anspruch 27 - 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser 0,01 bis 20 Gew. %, bezogen auf den Feststoffgehalt eines oder mehrerer wasserlöslicher Hilfsmittel aus der Gruppe der Basen, Salze und Treibmittel enthält.
34. Verfahren nach Anspruch 27 - 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Carboxylgruppen des Polycarboxypolysaccharids zu mindestens 80 %, vorzugswei-

se zu mindestens 90 % und besonders bevorzugt zu 100 % neutralisiert werden.

5 35. Verfahren nach Anspruch 27 - 34, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser bis zu 30 Gew. %, des Wassers durch eines oder mehrere, mit Wasser mischbare und das Polycarboxypolysaccharid nicht lösende organische Lösemittel ersetzt sind.

10 36. Verfahren nach Anspruch 27 - 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Polycarboxypolysaccharid und Wasser 0,01 bis 20 Gew. %, bezogen auf Feststoffgehalt eines oder mehrerer Antiblockingadditive enthält.

15 37. Verfahren nach Anspruch 27 - 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung des Hydrogels bei Temperaturen oberhalb von 70°C, bevorzugt oberhalb von 110°C und besonders bevorzugt oberhalb von 130°C erfolgt.

20 38. Verfahren nach Anspruch 27 - 37, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrogel durch Trocknung auf eine Feuchtigkeit von höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 10 Gew. % eingestellt wird.

25 39. Verfahren nach Anspruch 27 - 38, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 - 25 Gew. %, kovalenter und/oder ionischer Oberflächennachvernetzer, bezogen auf das Polymerpulver, in Form einer 0,01 - 80 Gew. %igen, wässrigen Lösung zugesetzt werden.

40. Verfahren nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung des kovalenten Oberflächennachvernetzers zusätzlich einen Vernetzungskatalysator enthält.
- 5 41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Oberflächenvernetzer zu Vernetzungskatalysator 1:0,001 – 1:1 beträgt.
- 10 42. Verfahren nach Anspruch 27 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächennachvernetzung bei Temperaturen von 40°C bis 250°C, vorzugsweise 60°C bis 200°C und besonders bevorzugt bei 80°C bis 160°C durchgeführt wird.
- 15 43. Pulverförmiges, Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierendes Polymerisat, erhältlich durch Verfahren gemäss einem der Ansprüche 27 – 42.
44. Konstruktion zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, beinhaltend ein Polymerisat gemäss einem der Ansprüche 1 – 26 und 43.
- 20 45. Verwendung der Polymerisate gemäss einem der Ansprüche 1 – 26 und 43 als Absorptionsmittel für Flüssigkeiten, insbesondere Wasser und wässrige Flüssigkeiten.
- 25 46. Verwendung gemäss Anspruch 44 in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in geschäumten und nicht geschäumten Flächengebilden, in Verpackungsmaterialien, in Konstruktionen für die Pflanzenaufzucht und als Bodenverbesserungsmittel.

47. Verwendung der Polymerisate gemäss einem der Ansprüche 1 – 26 und 43 als Träger für Wirkstoffe und deren gezielte Abgabe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B37/00 C08B15/00 C08B31/00 C08J3/24 A61L15/60
A61K47/36 A61K47/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 538 904 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 28 April 1993 (1993-04-28) page 3, line 18 - line 25 page 3, line 38 - line 45 page 3, line 53 - line 58 page 4, line 34 -page 5, line 10 page 5, line 20 - line 55 claims	1-6, 8, 22-26, 43-46
A	DE 198 07 504 A (BASF AG) 26 August 1999 (1999-08-26) claims	1-5, 11, 17, 26, 27
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2002

Date of mailing of the international search report

21/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 199205 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-038629 XP002214234 "Preparation of highly water-absorptive resin - by crosslinking polymer particles contg. carboxylic moiety and/or carboxylate moiety with crosslinking agent contg. reactive functional gps." & JP 03 285919 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD) , 17 December 1991 (1991-12-17) abstract</p> <p>---</p>	1-6, 11, 22-27, 43-46
A	<p>DATABASE WPI Week 199723 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-256119 XP002214235 "Preparation of water absorptive cellulose material for sanitary or agricultural materials - comprises evaporating part of water from cellulose contg. material impregnated with aq. liq. contg. carboxylating agent etc. the heating with organic solvent contg. crosslinker." & JP 09 087956 A (OJI PAPER CO), 31 March 1997 (1997-03-31) abstract</p> <p>---</p>	1-5, 11, 12, 14, 22-27, 43-46
A	<p>WO 95 11925 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 4 May 1995 (1995-05-04) page 4, line 12 -page 7, line 23</p> <p>---</p>	1-46
A	<p>EP 0 637 594 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.) 8 February 1995 (1995-02-08)</p> <p>page 5, line 46 -page 6, line 18 page 6, line 45 - line 50 page 7, line 11 - line 21 page 7, line 45 - line 57 page 13; table 1</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1-6, 11-14, 16, 22-27, 39, 42-46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 198813 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988-087257 XP002214236 "Highly water absorbing composn. - comprising mixt. of carboxymethyl cellulose and polyvalent metal salt" & JP 63 037143 A (DAICEL CHEM IND LTD), 17 February 1988 (1988-02-17) abstract</p> <p>---</p>	<p>1-6, 11-15, 22-27, 43-46</p>
A	<p>US 3 589 364 A (W. L. DEAN) 29 June 1971 (1971-06-29) claims</p> <p>---</p>	<p>1,27, 43-46</p>
A	<p>US 5 252 340 A (HONEYCUTT) 12 October 1993 (1993-10-12) claims</p> <p>---</p>	<p>1-6, 11-15, 22-27, 43-46</p>
A	<p>US 4 952 550 A (WALLACH ET AL.) 28 August 1990 (1990-08-28) column 2, line 11 - line 54 examples 2,3</p> <p>---</p>	<p>1-43</p>
A	<p>DATABASE WPI Week 200155 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-499072 XP002214237 "Water absorbent for sanitary goods, engineering works and as coagulant, consists of crosslinked unit obtained by crosslinking carboxymethyl hydroxy-propyl galactomannan with titanium" & JP 2001 114803 A (UNITIKA LTD), 24 April 2001 (2001-04-24) abstract</p> <p>---</p>	<p>1-7, 11-14, 22-27, 43-46</p>
A	<p>"Investigations on drug release systems using CMC crosslinked with ferric ions" ART. CELLS, BLOOD SUBS., AND IMMOB. BIOTECH., vol. 27, no. 3, 1999, pages 279-290, XP008008755 abstract page 280, line 23 -page 281, line 22</p> <p>-----</p>	<p>1-42,47</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 538904	A	28-04-1993	AU 658455 B2 13-04-1995
		AU 2729192 A 29-04-1993	
		BR 9204036 A 04-05-1993	
		CA 2073292 A1 26-04-1993	
		DE 69223587 D1 29-01-1998	
		DE 69223587 T2 23-07-1998	
		EP 0538904 A2 28-04-1993	
		ES 2111032 T3 01-03-1998	
		JP 3249201 B2 21-01-2002	
		JP 5214001 A 24-08-1993	
		KR 238386 B1 15-01-2000	
		MX 9205548 A1 01-04-1993	
		US 5247072 A 21-09-1993	
		ZA 9207461 A 13-04-1993	
DE 19807504	A	26-08-1999	DE 19807504 A1 26-08-1999
		AU 3253199 A 06-09-1999	
		BR 9908078 A 24-10-2000	
		CA 2319786 A1 26-08-1999	
		CN 1291203 T 11-04-2001	
		WO 9942496 A1 26-08-1999	
		EP 1056789 A1 06-12-2000	
		JP 2002504568 T 12-02-2002	
JP 03285919	A	17-12-1991	JP 1990822 C 08-11-1995
		JP 7017758 B 01-03-1995	
JP 09087956	A	31-03-1997	NONE
WO 9511925	A	04-05-1995	US 5550189 A 27-08-1996
		AU 687478 B2 26-02-1998	
		AU 1084595 A 22-05-1995	
		BR 9407917 A 26-11-1996	
		CA 2130427 A1 30-04-1995	
		CN 1139437 A 01-01-1997	
		CZ 9601223 A3 16-10-1996	
		EP 0739357 A1 30-10-1996	
		HU 75504 A2 28-05-1997	
		JP 9504331 T 28-04-1997	
		PL 317098 A1 17-03-1997	
		RU 2152403 C1 10-07-2000	
		SK 49996 A3 05-03-1997	
		WO 9511925 A1 04-05-1995	
EP 637594	A	08-02-1995	JP 3274550 B2 15-04-2002
		JP 7082301 A 28-03-1995	
		DE 69421345 D1 02-12-1999	
		DE 69421345 T2 08-06-2000	
		EP 0637594 A2 08-02-1995	
		US 5792855 A 11-08-1998	
JP 63037143	A	17-02-1988	JP 2538213 B2 25-09-1996
US 3589364	A	29-06-1971	BE 729636 A 10-09-1969
		CH 491140 B 31-05-1970	
		CH 381769 A	
		DE 1912740 A1 09-10-1969	
		FR 2003895 A5 14-11-1969	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3589364	A	GB 1236313 A JP 54052189 A NL 6903846 A , B SE 385013 B	23-06-1971 24-04-1979 16-09-1969 31-05-1976
US 5252340	A 12-10-1993	US 5417977 A US 5578318 A	23-05-1995 26-11-1996
US 4952550	A 28-08-1990	US 4959341 A US 5510117 A US 5234621 A AT 95444 T AU 624695 B2 AU 5267690 A AU 627014 B2 AU 5284190 A BR 9007210 A BR 9007212 A CA 2049054 A1 CA 2049055 A1 DE 69003810 D1 DE 69003810 T2 EP 0462178 A1 EP 0593421 A1 JP 7020547 B JP 4504978 T JP 2651952 B2 JP 4504969 T WO 9010495 A1 WO 9010426 A1 US 4944734 A US 5049395 A US 5073202 A US 5234915 A ZA 9001853 A ZA 9001923 A	25-09-1990 23-04-1996 10-08-1993 15-10-1993 18-06-1992 09-10-1990 13-08-1992 09-10-1990 18-02-1992 24-03-1992 10-09-1990 10-09-1990 11-11-1993 05-05-1994 27-12-1991 27-04-1994 08-03-1995 03-09-1992 10-09-1997 03-09-1992 20-09-1990 20-09-1990 31-07-1990 17-09-1991 17-12-1991 10-08-1993 28-08-1991 29-05-1991
JP 2001114803	A 24-04-2001	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05799

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B37/00 C08B15/00 C08B31/00 C08J3/24 A61L15/60
A61K47/36 A61K47/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 538 904 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 28. April 1993 (1993-04-28) Seite 3, Zeile 18 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 38 - Zeile 45 Seite 3, Zeile 53 - Zeile 58 Seite 4, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 10 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 55 Ansprüche ---	1-6, 8, 22-26, 43-46
A	DE 198 07 504 A (BASF AG) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---	1-5, 11, 17, 26, 27

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beiensteter

Mazet, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 199205 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-038629 XP002214234 "Preparation of highly water-absorptive resin - by crosslinking polymer particles contg. carboxylic moiety and/or carboxylate moiety with crosslinking agent contg. reactive functional gps." & JP 03 285919 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD) , 17. Dezember 1991 (1991-12-17) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	<p>1-6, 11, 22-27, 43-46</p>
A	<p>DATABASE WPI Week 199723 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-256119 XP002214235 "Preparation of water absorptive cellulose material for sanitary or agricultural materials - comprises evaporating part of water from cellulose contg. material impregnated with aq. liq. contg. carboxylating agent etc. the heating with organic solvent contg. crosslinker." & JP 09 087956 A (OJI PAPER CO), 31. März 1997 (1997-03-31) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	<p>1-5, 11, 12, 14, 22-27, 43-46</p>
A	<p>WO 95 11925 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Seite 4, Zeile 12 -Seite 7, Zeile 23</p> <p>---</p>	<p>1-46</p>
A	<p>EP 0 637 594 A (NIPPON SHOKUBAI CO. LTD.) 8. Februar 1995 (1995-02-08)</p> <p>Seite 5, Zeile 46 -Seite 6, Zeile 18 Seite 6, Zeile 45 - Zeile 50 Seite 7, Zeile 11 - Zeile 21 Seite 7, Zeile 45 - Zeile 57 Seite 13; Tabelle 1</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1-6, 11-14, 16, 22-27, 39, 42-46</p>

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 198813 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988-087257 XP002214236 "Highly water absorbing composn. - comprising mixt. of carboxymethyl cellulose and polyvalent metal salt" & JP 63 037143 A (DAICEL CHEM IND LTD), 17. Februar 1988 (1988-02-17) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	<p>1-6, 11-15, 22-27, 43-46</p>
A	<p>US 3 589 364 A (W. L. DEAN) 29. Juni 1971 (1971-06-29) Ansprüche</p> <p>---</p>	<p>1,27, 43-46</p>
A	<p>US 5 252 340 A (HONEYCUTT) 12. Oktober 1993 (1993-10-12) Ansprüche</p> <p>---</p>	<p>1-6, 11-15, 22-27, 43-46</p>
A	<p>US 4 952 550 A (WALLACH ET AL.) 28. August 1990 (1990-08-28) Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 54 Beispiele 2,3</p> <p>---</p>	<p>1-43</p>
A	<p>DATABASE WPI Week 200155 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-499072 XP002214237 "Water absorbent for sanitary goods, engineering works and as coagulant, consists of crosslinked unit obtained by crosslinking carboxymethyl hydroxy-propyl galactomannan with titanium" & JP 2001 114803 A (UNITIKA LTD), 24. April 2001 (2001-04-24) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	<p>1-7, 11-14, 22-27, 43-46</p>
A	<p>"Investigations on drug release systems using CMC crosslinked with ferric ions" ART. CELLS, BLOOD SUBS., AND IMMOB. BIOTECH., Bd. 27, Nr. 3, 1999, Seiten 279-290, XP008008755 Zusammenfassung Seite 280, Zeile 23 -Seite 281, Zeile 22</p> <p>-----</p>	<p>1-42,47</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 538904	A	28-04-1993	AU 658455 B2 13-04-1995
		AU 2729192 A 29-04-1993	
		BR 9204036 A 04-05-1993	
		CA 2073292 A1 26-04-1993	
		DE 69223587 D1 29-01-1998	
		DE 69223587 T2 23-07-1998	
		EP 0538904 A2 28-04-1993	
		ES 2111032 T3 01-03-1998	
		JP 3249201 B2 21-01-2002	
		JP 5214001 A 24-08-1993	
		KR 238386 B1 15-01-2000	
		MX 9205548 A1 01-04-1993	
		US 5247072 A 21-09-1993	
		ZA 9207461 A 13-04-1993	
DE 19807504	A	26-08-1999	DE 19807504 A1 26-08-1999
		AU 3253199 A 06-09-1999	
		BR 9908078 A 24-10-2000	
		CA 2319786 A1 26-08-1999	
		CN 1291203 T 11-04-2001	
		WO 9942496 A1 26-08-1999	
		EP 1056789 A1 06-12-2000	
		JP 2002504568 T 12-02-2002	
JP 03285919	A	17-12-1991	JP 1990822 C 08-11-1995
		JP 7017758 B 01-03-1995	
JP 09087956	A	31-03-1997	KEINE
WO 9511925	A	04-05-1995	US 5550189 A 27-08-1996
		AU 687478 B2 26-02-1998	
		AU 1084595 A 22-05-1995	
		BR 9407917 A 26-11-1996	
		CA 2130427 A1 30-04-1995	
		CN 1139437 A 01-01-1997	
		CZ 9601223 A3 16-10-1996	
		EP 0739357 A1 30-10-1996	
		HU 75504 A2 28-05-1997	
		JP 9504331 T 28-04-1997	
		PL 317098 A1 17-03-1997	
		RU 2152403 C1 10-07-2000	
		SK 49996 A3 05-03-1997	
		WO 9511925 A1 04-05-1995	
EP 637594	A	08-02-1995	JP 3274550 B2 15-04-2002
		JP 7082301 A 28-03-1995	
		DE 69421345 D1 02-12-1999	
		DE 69421345 T2 08-06-2000	
		EP 0637594 A2 08-02-1995	
		US 5792855 A 11-08-1998	
JP 63037143	A	17-02-1988	JP 2538213 B2 25-09-1996
US 3589364	A	29-06-1971	BE 729636 A 10-09-1969
		CH 491140 B 31-05-1970	
		CH 381769 A 09-10-1969	
		DE 1912740 A1 09-10-1969	
		FR 2003895 A5 14-11-1969	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3589364	A	GB 1236313 A	23-06-1971
		JP 54052189 A	24-04-1979
		NL 6903846 A ,B	16-09-1969
		SE 385013 B	31-05-1976
US 5252340	A 12-10-1993	US 5417977 A	23-05-1995
		US 5578318 A	26-11-1996
US 4952550	A 28-08-1990	US 4959341 A	25-09-1990
		US 5510117 A	23-04-1996
		US 5234621 A	10-08-1993
		AT 95444 T	15-10-1993
		AU 624695 B2	18-06-1992
		AU 5267690 A	09-10-1990
		AU 627014 B2	13-08-1992
		AU 5284190 A	09-10-1990
		BR 9007210 A	18-02-1992
		BR 9007212 A	24-03-1992
		CA 2049054 A1	10-09-1990
		CA 2049055 A1	10-09-1990
		DE 69003810 D1	11-11-1993
		DE 69003810 T2	05-05-1994
		EP 0462178 A1	27-12-1991
		EP 0593421 A1	27-04-1994
		JP 7020547 B	08-03-1995
		JP 4504978 T	03-09-1992
		JP 2651952 B2	10-09-1997
		JP 4504969 T	03-09-1992
		WO 9010495 A1	20-09-1990
		WO 9010426 A1	20-09-1990
		US 4944734 A	31-07-1990
		US 5049395 A	17-09-1991
		US 5073202 A	17-12-1991
		US 5234915 A	10-08-1993
		ZA 9001853 A	28-08-1991
		ZA 9001923 A	29-05-1991
JP 2001114803	A 24-04-2001	KEINE	